

**Institut für Verfahrenstechnik
Der Technischen Universität Graz**

Eduard A. Lack

**Kriterien zur Auslegung
von Anlagen für die
Hochdruckextraktion
von Naturstoffen**

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Verfahrenstechnik/Abteilung Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Graz.

Dem Betreuer meiner Arbeit, Herrn o.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.-techn. R. Marr, möchte ich für die wertvolle Hilfestellung zum Gelingen dieser Dissertation meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Herrn ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.-techn. O. Wolfbauer gilt mein Dank für seine Tätigkeit als zweiter Begutachter.

Weiters danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe PERMEX und des Institutes für die tatkräftige Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	5
2. PROBLEMSTELLUNG	8
3. STAND DES WISSENS	12
3.1. Derzeitige Herstellung von Naturstoffextrakten und ätherischen Ölen	12
3.1.1. Mazeration.....	12
3.1.2. Digestion	12
3.1.3. Perkolation	13
3.1.4. Soxhletextraktion	13
3.1.5. Lösungsmittel für die Herstellung von Arzneidrogenpräparaten.....	13
3.1.6. Wasserdampfdestillation	14
3.1.7. Großtechnische Fest-Flüssig-Extraktionsverfahren in der Naturstoffindustrie	15
3.2. Stand des Wissens in der Hochdruckextraktion.....	19
3.2.1. Flüssig-Fluid-Extraktion	19
3.2.2. Hochdruckrektifikation	20
3.2.3. Hochdruck.Feststoff-Extraktion.....	21
4. VERSUCHSANLAGE.....	22
4.1. Planung der Versuchsanlage	22
4.2. Bau der Versuchsanlage	23
4.2.1. Fließschema der Versuchsanlage	24
4.2.2. Konstruktion und Fertigung der Anlagenteile.....	26
4.3. Bau der zweiten Versuchsanlage.....	34
5. KONZEPT ZUR AUSLEGUNG VON HDE-ANLAGEN.....	36
5.1. Die vorgegebenen Grunddaten.....	37
5.1.1. Vorgegebene Produktionsraten	37
5.1.2. Gehalt an extrahierbarer Substanz.....	37
5.1.3. Aufschluss des Rohmaterials für die Extraktion	39
5.1.4. Das spezifische Volumen des aufbereiteten Einsatzmediums	42
5.1.5. Die Prozessführung	43
5.2. Thermische Zustände	43
5.2.1. T-s-Diagramm von CO ₂	43
5.2.2. Lösungsmittleigenschaften von CO ₂	45
5.2.3. Messmethoden für das Löslichkeitsverhalten von CO ₂	46
5.2.4. Adaptierung der Versuchsanlage zum Messen von Gleichgewichten	47
5.2.5. Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen.....	49
5.2.6. Neue Methoden der Gleichgewichtsmessung	53
5.2.7. Rechnerische Behandlung von Phasengleichgewichten	55
5.2.7.1. Empirische Zustandsgleichungen.....	56
5.2.7.2. Halbempirische Zustandsgleichungen.....	56
5.2.7.3. Ableitung aus dem Massenwirkungsgesetz.....	61
5.3. Stoffaustausch	66
5.3.1. Bedeutung des Stoffaustausches für die HDE.....	66
5.3.1.1. Beeinflussung des Stoffaustausches durch Diffusion	66
5.3.1.2. Hydrodynamik.....	68
5.3.2. Ergebnisse der Stoffaustauschversuche	69
5.3.2.1. Einfluss des Rührens	69
5.3.2.2. Extraktion von Ringelblumen	70
5.3.2.3. Extraktion von Arnika	74
5.3.2.4. Extraktion von Raps	76

5.3.3. Extraktion von Rapspresskuchen	94
5.3.4. Modellierung des Stoffaustausches	100
5.3.4.1. Übersicht über bekannte Stoffaustauschmodelle	100
5.3.4.1.1. Stoffaustauschmodell nach Brunner.....	100
5.3.4.1.2. Tomschke H.: Extraktive Fest-Flüssig-Trennung	102
5.3.4.1.3. Rein P.W.: Extraktion von Zucker aus Rübenschnitzel	103
5.3.4.2. Das Trocknungsmodell	104
5.3.4.2.1. Analogiebetrachtungen der physikalischen Vorgänge bei der Trocknung und der HDE.....	105
5.3.4.2.2. Anpassung des Trocknungsmodells an die HDE	107
5.3.4.2.3. Lösungsablauf zur Anwendung des Modells	110
5.3.4.2.4. EDV-Programm zur Ermittlung des Ausbeute/Zeit-Verhaltens	114
5.3.4.2.5. Zusammenfassung des Trocknungsmodells.....	116
5.4. Kreisprozess der HDE im T-s-Diagramm	118
5.4.1. Pumpen und Verdichterprozess im T-s-Diagramm.....	119
5.4.2 Beschreibung des Programms	121
5.4.2.1. Mögliche Prozessführungen	122
5.4.2.1.1. Pumpenprozesse	122
5.4.2.1.2. Verdichterprozesse	131
5.4.2.1.3. Wirkungsgrade und Kosten	135
5.4.3. Eingabedaten für das Programm	136
5.4.4. Liste der durchgerechneten Prozesse	138
5.4.4.1. Ergebnisse der Kreisprozessberechnung	149
5.4.4.2. Einfluss der Kosten bei nicht optimaler Abscheidung	153
5.5. Probleme bei der Abscheidung	155
5.5.1. Abscheidung von Wachsen	156
5.5.2. Abscheidung von leicht flüchtigen Substanzen	157
5.6. Zusammenfassung des Auslegungskonzeptes.....	160
5.6.1. Die vorgegebenen Grunddaten.....	162
5.6.2. Thermodynamische Zustände	164
5.6.3. Stoffaustausch	166
5.6.4. Der HDE-Prozess im T-s-Diagramm	170
5.6.5. Der Einfluss der einzelnen Parameter auf die HDE-Anlage	172
6. ZUSAMMENFASSUNG DER EIGENEN ARBEITEN.....	174
7. ANREGUNGEN ZU WEITEREN ARBEITEN.....	178
7.1. Schlussfolgerung	179
8. NOMENKLATUR	181
9. LITERATUR.....	186

1. EINLEITUNG

Die steigende Umweltverschmutzung und damit verbunden eine steigende Konzentration von Lösungsmittelrückständen in der Umwelt haben in weiten Kreisen der Bevölkerung eine Erhöhung der Sensibilisierung gegen den Einsatz organischer Lösungsmittel ausgelöst. Die Auswirkungen der verschiedenen Lösungsmittel auf die Umwelt sind dabei sehr unterschiedlich zu bewerten. Während die einen, sollten sie in die Umwelt gelangen, relativ rasch biologisch abgebaut werden, gibt es wieder andere, wie z.B. die chlorierten Kohlenwasserstoffe, die äußerst stabil sind und selbst nach Jahrzehnten nachgewiesen werden können. Dies führt dazu, dass sie sich über die gesamte Erde ausbreiten und selbst bei den Pinguinen auf der Antarktis nachgewiesen werden können.

Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln bei der Nahrungsmittelproduktion oder deren Vorprodukten führt weiters dazu, dass geringe Mengen in den menschlichen Organismus gelangen und diesen schädigen können.

Welche Möglichkeiten gibt es nun, Restkonzentrationen von organischen Lösungsmitteln zu reduzieren oder diese durch Einsatz anderer Verfahren zu ersetzen?

Im Folgenden sollen vor allem Lösungsmittel besprochen werden, die in der Naturstofftechnologie Verwendung finden.

- a) Auswahl von Lösungsmitteln, die sich aus dem Extrakt möglichst leicht abtrennen lassen.
- b) Erhöhung der Temperatur oder Reduzierung des Druckes bis ins Hochvakuum.
- c) Spezielle Verfahren, wie Abtrennung über Membranen oder Adsorption an Aktivkohle oder Ionenaustauschern.
- d) Ersetzen der organischen flüssigen Lösungsmittel durch Substanzen, die ohnedies in großen Mengen in der Umwelt vorhanden sind, wie Wasser, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid oder durch Lösungsmittel, mit deren Verwendung und deren Auswirkungen auf den Menschen über Generationen Erfahrungen vorhanden sind (z.B. Ethanol).

Ad a):

Die Auswahl des Lösungsmittels wird stark durch das Stofftrennproblem beeinflusst. Einflussfaktoren sind z.B. Polarität der Substanz, deren thermische Belastbarkeit, zugelassene Toxizität des Lösungsmittels bei der Verwendung in der Pharma- oder Nahrungsmittelin-

dustrie, zugelassener Lösungsmittelrückstand im verwendeten Extrakt usw. Muss man aus verfahrenstechnischen oder wirtschaftlichen Gründen chlorierte Kohlenwasserstoffe verwenden, dann wählt man meist jenes einer homologen Reihe, das die oben genannten Bedingungen am ehesten erfüllt.

Als am häufigsten verwendeter chlorierter Kohlenwasserstoff wäre hier Dichlormethan zu nennen. Dieses Lösungsmittel erfüllt derzeit noch am ehesten die toxikologischen Auflagen der Behörde, besitzt einen niedrigen Siedepunkt und lässt sich daher leicht destillieren. In seiner Polarität liegt es etwa in der Mitte, hat eine hohe Lösefähigkeit für die verschiedensten Substanzen und eignet sich gut zur Erzeugung von Oleoresinen. Obwohl Dichlormethan als letzter Vertreter der chlorierten Kohlenwasserstoffe für die Nahrungsmittelindustrie noch zugelassen ist, gibt es auch hier zunehmenden Widerstand gegen diese Substanz. Probleme machen u.a. die gute Löslichkeit für Öle und Fette und damit verbunden die schwierige rückstandsfreie Abtrennung aus diesen Extrakten.

Ad b): /55/

Das Abtrennen von Lösungsmittelrückständen wird umso aufwendiger, und vor allem kostenintensiver, je niedriger die Rückstandskonzentrationen werden. Bei niedrigen Konzentrationen beeinflussen neben dem thermodynamischen Gleichgewicht im verstärkten Maße Stoffaustauschphänomene, wie Schichtdicke, Diffusion und Zähigkeit den Trennprozess. Veränderungen der Stoffdaten durch Temperaturerhöhung werden meist durch die thermische Stabilität des Extraktes begrenzt. Bei Vakuumbetrieb kann zwar bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden, andererseits werden flüchtige Substanzen, die wichtige Bestandteile von Aromaextrakten ausmachen, mitdestilliert und damit das Extrakt wertgemindert.

Ad c):

Die Abtrennung von Lösungsmitteln über Membranen soll nur kurz behandelt werden, da sich diese Verfahren erst im Forschungsstadium befinden und erst selten in Großanlagen eingesetzt werden. Ähnliches gilt für die Adsorptionsverfahren. Bei Extraktionsverfahren mit chlorierten Kohlenwasserstoffen fallen sehr oft Abwässer mit niedrigen Lösungsmittelkonzentrationen an. Da eine destillative Trennung nicht mehr wirtschaftlich ist, müssen diese Abwässer entweder mit einem anderen organischen Lösungsmittel /1/ extrahiert werden, oder man bläst

fein verteilte Luft durch das Abwasser und lässt die beladene Luft durch ein Aktivkohlebett strömen, wobei die chlorierten Kohlenwasserstoffe adsorbiert werden. /54/

Ad d):

Lösungsmittel, die sich möglichst wirtschaftlich von einem nicht destillierbaren Extrakt abtrennen lassen, sollten einen Siedepunkt von etwa 55° - 110°C aufweisen. Ausnahmen, wie Äther mit einem Siedepunkt von 35°C sind schon schwieriger einzusetzen. Um die Probleme einer rückstandsfreien Abtrennung besser in den Griff zu bekommen, liegt es nahe, auf Lösungsmittel überzugehen, die bei Normalbedingungen Gase sind. D.h.: Wird das Extrakt oder das Raffinat aus dem Extraktionsverfahren ausgeschleust, und auf Normalbedingungen gebracht, dann können beide Produkte nur in der Höhe ihres Absorptionsgleichgewichtes, gegeben durch die Henry-Konstante oder das Adsorptionsgleichgewicht, mit Lösungsmitteln beladen sein. Kann man außerdem, wenn es der Prozess zulässt, ein physiologisch harmloses Gas wie CO_2 verwenden, dann bedarf es für Extrakt und Raffinat, sobald sie den Extraktionsprozess verlassen, keiner Nachbehandlung mehr. Diese Vorteile eines Extraktionsverfahrens haben viele Wissenschaftler davon überzeugt, sich näher mit diesem verfahrenstechnischen Aspekt zu befassen.

Die frühesten Beobachtungen von Löslichkeiten einiger Metallhalogenoide in Ethanol und Tetrachlorkohlenstoff unter Bedingungen oberhalb des kritischen Punktes (kP $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: $T_c=243^{\circ}\text{C}$, $P_c=63$ atm; kP CCl_4 : $T_c=283^{\circ}\text{C}$, $P_c=45$ atm) stammen aus dem Jahr 1879 /2/. Obwohl die ersten Beobachtungen von Löslichkeiten in überkritischen Gasen über hundert Jahre alt sind, wurden die ersten grundlegenden Arbeiten für ein anwendbares Extraktionsverfahren erst zu Beginn der sechziger Jahre durchgeführt.

Mit der Entdeckung der selektiven Extrahierbarkeit von Coffein aus grünem Kaffee ging zu Beginn der siebziger Jahre das erste großtechnische Verfahren zur Entcoffeinierung von Kaffee in Betrieb /3/. Da dieses Verfahren bei hohem Druck arbeitet, nennt man es Hochdruckextraktionsverfahren.

2. PROBLEMSTELLUNG

Ziel dieser Arbeit ist es, die zahlreichen Forschungsergebnisse über die Hochdruckextraktion, die von den verschiedensten Instituten veröffentlicht wurden, und den Ergebnissen der eigenen Forschungsarbeit einer näheren verfahrenstechnischen Analyse zu unterziehen und daraus ein Auslegungskonzept zu entwickeln. Dazu war geplant, mit den Ergebnissen aus der Literatur und den Erfahrungen mit der von Dipl.-Ing. Bunzenberger 6 Monate früher geplanten 0,5 l-Anlage eine größere Versuchseinheit zu planen und zu bauen.

Schließlich entschloss man sich für eine Anlage mit einem Extraktionsvolumen von 10 l, die mit einer Rührvorrichtung für den Extraktor ausgerüstet sein soll und einen maximalen Lösungsmitteldurchsatz von etwa 60 kg/h. Die Kosten der doch sehr teuren Hochdruckextraktionsanlage wurden vom Forschungsförderungsfonds der gewerblichen Wirtschaft gefördert. Als Lösungsmittel war in erster Linie CO₂ vorgesehen. Die Anlage sollte möglichst universell einsetzbar sein. Durch die Vielfalt an Einsatzprodukten, die für die Hochdruckextraktion in Frage kommen, wurde der Extraktor in Form eines Rührkessels ausgebildet. Dies ermöglichte eine Naturstoffextraktion der verschiedensten Einsatzformen, wie z.B. von Blättern, Wurzeln, Blüten, Stängeln, Knollen usw. Weiters könnten auch wässrige Lösungen und Rohextrakte in einem Rührkessel aufgearbeitet werden. Da geplant war, die Anlage in Ägypten aufzustellen, und an Ort und Stelle die verschiedensten Einsatzprodukte zu testen, sollte die Anlage möglichst einfach zu bedienen sein.

Die Zielvorstellung ist, wie eingangs erwähnt, u.a. mit den Ergebnissen der Versuchsanlage eine verfahrenstechnische Beurteilung der Hochdruckextraktion zu finden. Sehr viele Institute oder Forschungsabteilungen, die sich bisher mit der Hochdruckextraktion beschäftigten, untersuchten die verfahrenstechnischen Probleme eher am Rande. Die große Vielfalt an Forschungsstellen, die sich mit diesem Thema befassen, hängt meist von deren speziellem Interesse ab. So kauften sich zahlreiche CO₂-Hersteller eine fertige Hochdruckextraktionsanlage in der Hoffnung, bei einem industriellen Einsatz ihre Produktionsraten steigern zu können. Ähnliches gilt für die Hersteller von Hochdruckarmaturen und Hochdruckapparaten. Diese in erster Linie am Maschinenbau interessierten Fachleute leisteten andererseits wichtige Entwicklungsarbeiten zur Konstruktion von Hochdruckapparateteilen.

Eine andere Gruppe kam von der Naturstofftechnologie. Sie produzierte z.B. Hopfenextrakt, entcoffeinierten Kaffee usw. nach einem seit Jahrzehnten bekannten Verfahren und erwartete sich in der Hochdruckextraktion ein besseres Produkt, niedrigere Energiekosten oder eine Lösung für ihr Abwasser- oder Abluftproblem, falls sie z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel verwendeten.

Die Gewinnung von Naturstoffextrakten und pharmazeutischen Produkten ohne Lösungsmittelrückstände veranlasste auch Pharmaproduzenten, Apotheken und Mitarbeiter von Instituten der Pharmakognosie, ihre Präparate auf diese Weise herzustellen oder zumindest Grundlagenexperimente auf dem Gebiet der Hochdruckextraktion zu betreiben.

Als weitere große Gruppe sind Mitarbeiter von Instituten der physikalischen Chemie zu erwähnen. Aus diesen Instituten stammen die wichtigsten Aussagen über das Phasengleichgewicht im Hochdruckbereich, über die Messmethode von Gleichgewichten (analytische Methoden und synthetische Methoden), über die Möglichkeiten, Phasengleichgewichte von fluiden Mischsystemen vorauszuberechnen und über die Weiterentwicklung und Anwendung der Fluid-Chromatographie. Verglichen mit der Vielzahl der vorhin genannten Forschungsstätten spielen die Verfahrenstechnik-Institute nur eine untergeordnete Rolle.

Ähnlich der Flüssig-Flüssig-Extraktion sollten Kriterien zur Auslegung von Hochdruckextraktionsanlagen gefunden werden. Ein einheitliches, geschlossenes Auslegungskonzept könnte die bisher relativ aufwendige experimentelle Arbeit reduzieren und Schlüsse auf andere Extraktionsprobleme zulassen. Dazu ist es notwendig, die Gesamtentwicklung eines Verfahrens in Hauptprobleme zu teilen und nach einer mehr oder minder erfolgreichen Untersuchung der Einzelprobleme diese wieder zu einem Gesamtkonzept zusammenzufügen. Die Ergebnisse der Versuchsanlage sollten zeigen, ob die Modelle der konventionellen Feststoffextraktion auch auf die Hochdruckextraktion anwendbar sind. Dieser Vergleich bezieht sich vor allem auf das Gleichgewicht und auf den Stoffaustausch Fest-Lösungsmittel. Da es derzeit für die konventionelle Feststoffextraktion erst wenige Stoffaustauschmodelle gibt, können zu diesem Punkt nur Ansätze verwirklicht werden.

Eine genauere Wirtschaftlichkeitsanalyse ist ebenfalls von Bedeutung, da verfahrenstechnische Prozesse bei hohem Druck bei den meisten Praktikern eine Furcht vor erhöhten Produktionskosten hervorruft. Investitionskosten abhängig von Größe, Druck und Durchsatz einer HDE-Anlage sind für ein Universitätsinstitut nur in Zusammenarbeit mit einer Anlagenfirma

bestimmbar. Da die Firmen aus Konkurrenzgründen kaum Preisangaben machen, können die Investitionskosten nur grob abgeschätzt werden.

Wesentlich besser wird die Situation bei den Betriebskosten. Die Preise für Strom, Dampf und Kühlwasser sind für die meisten Betriebe ähnlich und bekannt. Wird das Lösungsmittel in einem geschlossenen Kreislauf geführt, dann sind die Lösungsmittelkosten (z.B. bei CO₂) gegenüber den Kreislaufkosten gering. Bei einer bekannten Kreislaufführung können die Energiekosten für die Zustandsänderungen aus dem T-s-Diagramm abgelesen werden. In der konventionellen Extraktion, wo das Lösungsmittel weit unterhalb seines kritischen Druckes und seiner kritischen Temperatur eingesetzt wird, gibt es für die Kreislaufführung meist nur zwei Varianten. Im überkritischen Bereich andererseits gibt es eine Vielzahl von Varianten, diesen Kreisprozess zu gestalten. Hier bietet die Hochdruckextraktion weit mehr Möglichkeiten, dafür ist es auch viel aufwendiger, jenen optimalen Prozess zu finden, der die geringste Energie benötigt.

Weitere Ziele der Arbeit sind weiterführende Gedanken und Lösungsvorschläge zu grundsätzlichen Schwierigkeiten der Hochdruckextraktion. Dazu zählen z.B. Probleme bei der Abscheidung sowohl von schwer flüchtigen als auch von leicht flüchtigen Substanzen. Derartige Probleme treten bei der Aromaextraktion von wässrigen Fermentationslösungen sowie bei der Extraktion von beladener Aktivkohle auf. Beide Produkte lassen sich zwar sehr gut extrahieren, aber es ist bisher nicht möglich, die leichtest flüchtigen Substanzen vollständig vom Lösungsmittel zu trennen. Selbst bei einer Reduzierung der Abscheidetemperatur auf minus 76°C werden geringe Spuren sehr leicht flüchtiger Substanzen mit dem Lösungsmittel mitgeschleppt.

Negativ auf das Hochdruckextraktionsverfahren wirkt sich weiters das Fehlen einer kontinuierlichen Anlage für Feststoffe aus.

Ein kontinuierliches Ein- und Austragen von Feststoffen in Hochdruckextraktoren ist derzeit technisch nicht möglich. Jede Idee, die zur Lösung dieses Problems beiträgt, wäre für die Weiterentwicklung der Hochdruckextraktion sehr von Vorteil. Eine kontinuierliche Anlage könnte vor allem bei großen Massendurchsätzen und kurzen Extraktionszeiten die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens entscheidend verbessern. Bei kleinen Anlagen, wo öfters das

Einsatzmaterial gewechselt wird, und dieses lange Verweilzeiten im Extraktor hat, wird der diskontinuierliche Chargenbetrieb auch in Zukunft eingesetzt werden und wirtschaftlich sein.

3. STAND DES WISSENS

3.1. Derzeitige Herstellung von Naturstoffextrakten und ätherischen Ölen /4,5,6/

Um aus einer Biomasse die nieder molekularen Inhaltsstoffe zu gewinnen, werden sie meist durch eine Lösungsmittelextraktion vom polymeren Trägermaterial (Zellulose, Lignin) abgetrennt. Das Lösungsmittel wird nach der Polarität des zu extrahierenden Stoffes ausgewählt. Man kann entweder eine fraktionierte Extraktion durchführen, d.h. man extrahiert selektiv bestimmte Substanzen aus einer Matrix, oder man strebt eine Totalextraktion der löslichen Inhaltsstoffe an, wie dies z.B. bei der Herstellung von Hopfenextrakt geschieht. Bei der Herstellung von Naturstoffpräparaten unterscheidet man folgende Arbeitstechniken:

- Mazeration /4/
- Digestion
- Perkolation
- Soxhletextraktion

3.1.1. Mazeration

Die Mazeration ist eine bei Raumtemperatur in nicht fließendem Lösungsmittel einmalige oder wiederholte Extraktion fester Arzneistoffe von vorgeschriebenem Zerkleinerungsgrad. Das mit dem Lösungsmittel vermischte Extraktionsgut bleibt in geschlossenen, vor Licht gut geschützten Gefäßen mehrere Tage stehen. Dann wird die Lösung kolibriert, abgepresst und nochmals mindestens acht Tage stehen gelassen. Danach wird die überstehende Lösung nochmals filtriert. Die auf diese Weise erhaltenen Extraktionsflüssigkeiten nennt man Mazerate.

3.1.2. Digestion /4/

Die Digestion ist eine bei 40 bis 50°C in nicht fließendem Lösungsmittel vorzunehmende Extraktion fester Arzneistoffe, wobei der Feststoff mit einer konstanten hohen Rührgeschwindigkeit umgerührt wird.

3.1.3. Perkolation /4/

Bei der Perkolation läuft der Auswasch- und Diffusionsprozess im Gegensatz zur Mazeration durch ständig zufließendes Lösungsmittel kontinuierlich bis zur Erschöpfung der Droge. Normale Perkolationsverfahren bestehen aus folgenden Hauptapparaten: Lösungsmittelvorratsgefäß, Perkolator und Auffanggefäß. Die Form des Perkolators kann zylindrisch oder schwach konisch sein.

Der Raum, in den die Droge eingefüllt ist, ist oben und unten mit einer Siebplatte abgeschlossen. Der Perkolationsvorgang besteht aus den folgenden Phasen: Befeuchten der pulverisierten Droge, Quellung, Einfüllen, Perkolation und Abtropfen.

3.1.4. Soxhletextraktion /4/

Hier handelt es sich um ein auf der Lösungsmittelseite kontinuierliches Extraktionsverfahren. Das aus der Droge, die sich in einer Extraktionshülse befindet, abfließende beladene Lösungsmittel wird kontinuierlich verdampft. Der Dampf strömt außerhalb des Extraktionsbehälters zum Kondensator, der sich oberhalb der Extraktionshülse befindet und nach der Kondensation fließt das reine Lösungsmittel erneut über die Droge.

3.1.5. Lösungsmittel für die Herstellung von Arzneidrogepräparaten /5/

Als Lösungsmittel werden im pharmazeutischen Bereich folgende verwendet:

Wasser, verdünntes und unverdünntes Ethanol, höhere Alkohole, Aceton, Äther, Säuren, Alkalien, Weine, Öle und Fette. Zum Teil werden diese auch mit Hilfsmitteln eingesetzt, wie z.B. Netzmitteln. Kaltes und warmes Wasser löst aus den Drogen u.a. folgende Wirkstoffe: Schleim, Bitterstoffe, Saponine, gewisse Gerbstoffe, Alkaloide und Glycoside entsprechend ihrer Bindung, jedoch nur wenige ätherische Öle. Im allgemeinen werden mit Wasser oder Methanol die hydrophilen Bestandteile der Inhaltsstoffe erfasst. Mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie Dichlormethan oder Chloroform werden die lipophilen Drogeninhaltsstoffe extrahiert, also vorwiegend fettlösliche Anteile. Hochprozentiger Alkohol löst vor allem Har-

ze, Balsam und ätherische Öle. Lösungsmittel geringerer mittlerer Polarität, wie Ethylacetat oder Aceton ergänzen die polaren und unpolaren Extraktionsmittel.

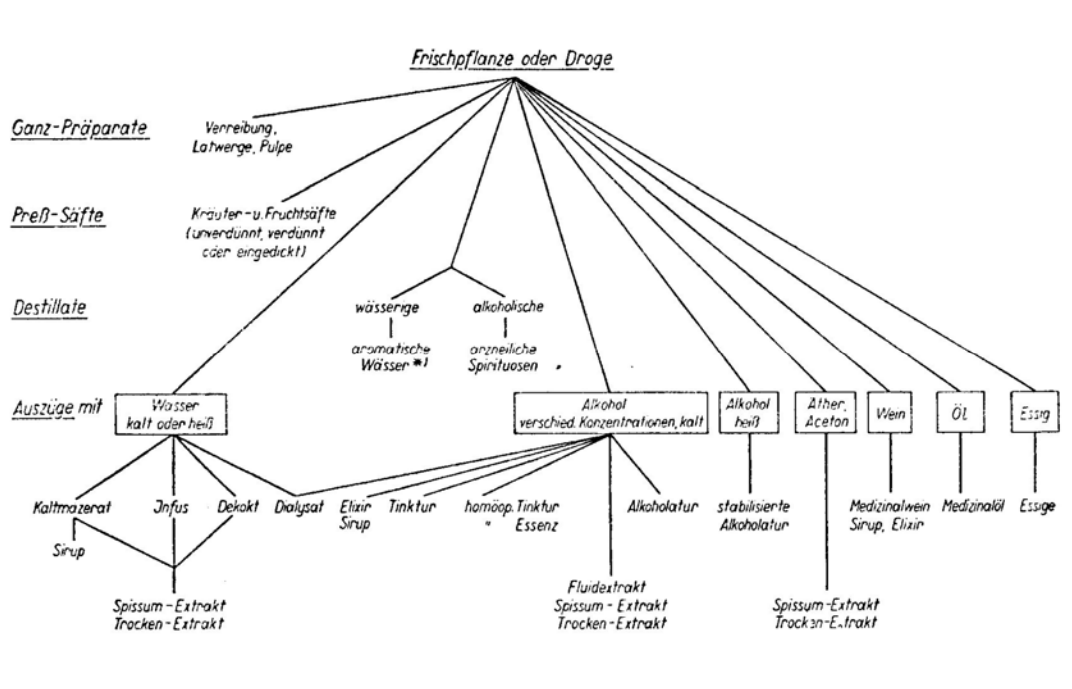


Abb. 3.1.: Zubereitung von Naturstoffpräparaten (Ullmann) /5/

3.1.6. Wasserdampfdestillation /5/

Die Wasserdampfdestillation ist die älteste und wegen ihrer Einfachheit auch heute noch eine wichtige Methode zur Gewinnung von Naturstoffsubstanzen. Produkte, die auf diese Weise erzeugt werden, nennt man ätherische Öle. Ätherische Öle sind keine Extrakte und gehören eigentlich nicht in diese Arbeit, aber sie sind in der Naturstofftechnologie derart wichtig, dass sie doch erwähnt werden sollen. Man unterscheidet drei Typen von Destillationen mit Wasser als Trägerdampf.

a) Wasserdestillation

Bei ihr wird das Einsatzprodukt direkt mit Wasser vermischt und so lange gekocht, bis kein ätherisches Öl mehr kondensiert werden kann.

b) Wasser- und Dampfdestillation

Hier liegt das Destillationsgut auf einem Rost, der sich über der Wasserblase befindet. Der

gebildete Sattedampf durchströmt das Destillationsgut und schleppt entsprechend dem Dampfdruck das ätherische Öl mit.

c) Dampfdestillation

Das Destillationsgut wird bei der Dampfdestillation mit überhitztem oder gespanntem Wasserdampf durchströmt. Durch die hohe Temperatur wird die Destillationsdauer herabgesetzt, andererseits besteht die Gefahr einer Zersetzung der Substanzen.

3.1.7. Großtechnische Fest-Flüssig-Extraktionsverfahren in der Naturstoffindustrie /7/

Bei Einsatzmengen von 1000 t und mehr im Jahr ist eine diskontinuierliche Extraktion sehr oft nicht mehr wirtschaftlich. Es wurden daher für den Lebensmittelbereich schon sehr früh kontinuierliche Gegenstromapparate entwickelt und eingesetzt. Zu diesen Produkten, die in großen Mengen produziert werden, gehören der Rübenzucker, pflanzliche Öle aus Sojabohnen, Rapsöl, Baumwollöl, Kokosfett, Fischöl, Hopfenextrakt, entcoffeinierter Kaffee usw.

Tabelle 3.1: Einige Beispiele von Feststoffextraktionen in der Lebensmittelindustrie

(G. Schwartzberg, 1980) /7/

Produkt	Einsatzmaterial	Lösungsmittel	Extraktionszeit
Zucker	Zuckerrübe	Wasser	20–90 min
Zucker	Zuckerrohr	Wasser	25–60min
pflanzl. Öl	Sojabohnen	Hexan	18–45 min
lösl. Kaffee	geröst. Kaffeebohnen	Wasser	2–3 Stunden
lösl. Tee	getrockn. Teeblätter	Wasser	0,5–2 Stunden
Gelatine	Collagen	Wasser	
Pektin		verdünnte Säure	0,5–2 Stunden
Vanille	Vanillebohnen	35% Ethanol 65% Wasser	1 Woche
Fischöl	Fischabfälle	Hexan, Dichlormethan	15–60 min
Parfumextr.	Blüten, Blätter	Hexan, Alkohol	
entcoff. Kaffee	grüne Kaffeebohnen	Dichlormethan	8–12 Stunden

Hopfenextrakt	Hopfenblüten	Dichlormethan, Alkohol	
Einzeller-Eiweiß	Hefe	Wasser	
Sojaprotein	entfett. Sojab.	verdünn. Laugen pH9	

Die apparative Ausführung von Feststoffextraktionsanlagen hängt sehr stark vom Durchsatz, von der geforderten Extraktionsausbeute und vor allem von der Verweilzeit ab. Bei langen Verweilzeiten, die durch lange Diffusionsstrecken oder kleinen Diffusionsgeschwindigkeiten verursacht werden, verwendet man Kaskaden von Extraktoren. Eine Kaskade besteht aus mehreren hintereinander geschalteten Extraktoren, z.B. 4,6 oder 8, wobei der am weitesten ausextrahierte Extraktor mit frischem Lösungsmittel beaufschlagt wird und der mit frischem Einsatzprodukt gefüllte als letzter vom beladenen Lösungsmittel durchströmt wird. Ist ein Extraktor ausextrahiert, so wird er vom Lösungsmittelkreislauf weggeschaltet, entleert, wieder mit frischem Einsatzprodukt gefüllt und am Ende der Kaskade zugeschaltet.

Ein kontinuierlicher Gegenstromprozess wird umso besser simuliert, je mehr Extraktoren in Reihe geschaltet werden. Da mit der Zahl der Extraktoren die Investitionskosten steigen, ist diese mit etwa 8 Stück begrenzt.

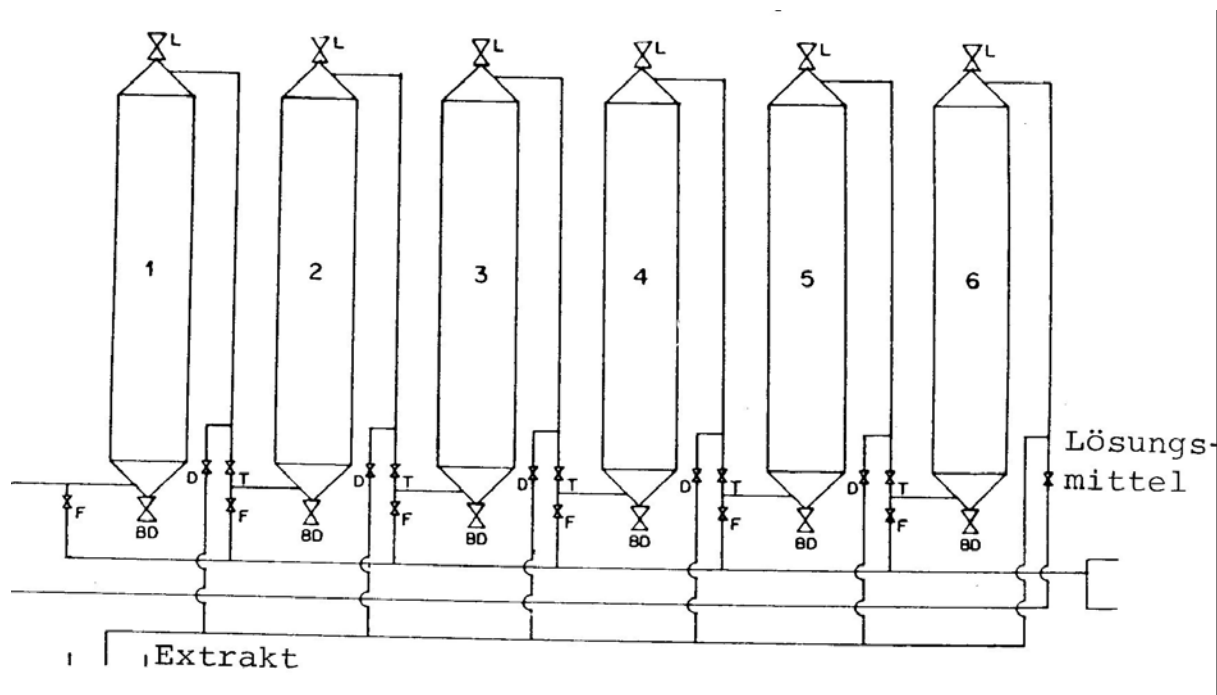


Abb. 3.2: Extraktionskaskade zur Entcaffeinierung von grünen Kaffeebohnen

Für den mittleren Verweilzeitbereich (Extraktionszeit zwischen 30 und 90 min) gibt es etwa 20 verschiedene Ausführungen einer Feststoffextraktionsanlage. Von diesen Varianten sind nur etwa sechs in größerer Stückzahl gebaut und eingesetzt worden. Das mit Abstand größte Anwendungsgebiet für diese Extraktortypen ist die Zucker- und Ölsaatenextraktion. Ölsaaten werden üblicherweise in einem Walzenstuhl gemahlen. Die anfallenden dünnen Flocken haben eine Dicke von 0,25 bis 0,4 mm und zerfallen sehr leicht. Bei jeder zu starken Bewegung zerbröseln diese Flocken und verstopfen das Festbett. Ein Extraktortyp, der sich für die Ölsaatenextraktion besonders gut bewährt hat, ist der Karussellextrakteur der Firma EXTRAKTIONSTECHNIK.

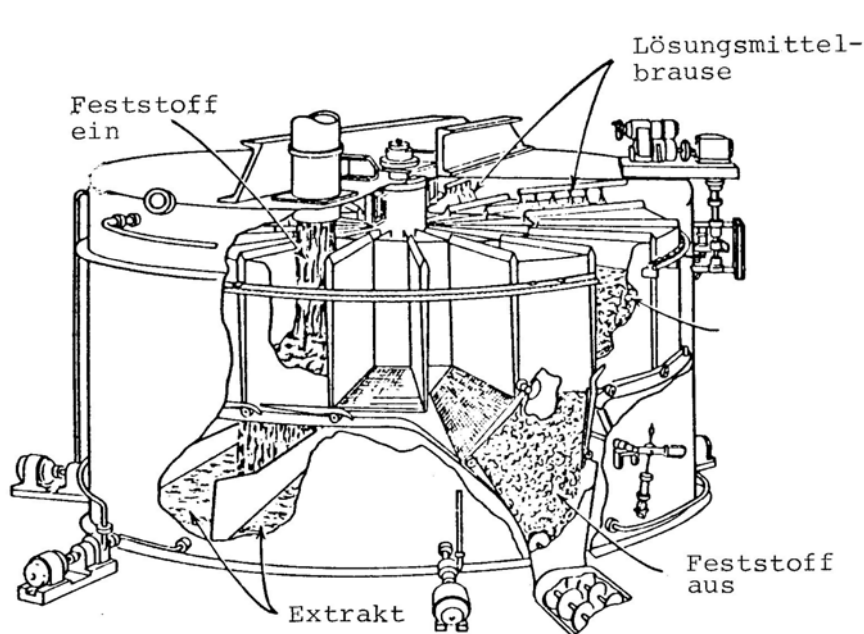


Abb. 3.3 : Karussellextrakteur vom Typ Rotosel

Der Extraktor ist in 15 bis 18 Zellen geteilt und 1,5 bis 3 m tief. Der Boden ist in Form einer Siebplatte ausgebildet. Karussellextraktoren sind sehr universell einsetzbar und werden auch für pharmazeutische Produkte und für die Gewinnung von Riechstoffen verwendet. Man schätzt, dass auf der Welt etwa 170 Stück Extraktoren dieses Typs in Betrieb sind.

Mit einer Stückzahl von etwa 400 ist der D.D.S.-Extraktor der am häufigsten gebaute. Er besteht aus zwei Förderschnecken, die ineinander greifen und sich mit 0,5 bis 2 Umdrehungen/min drehen.

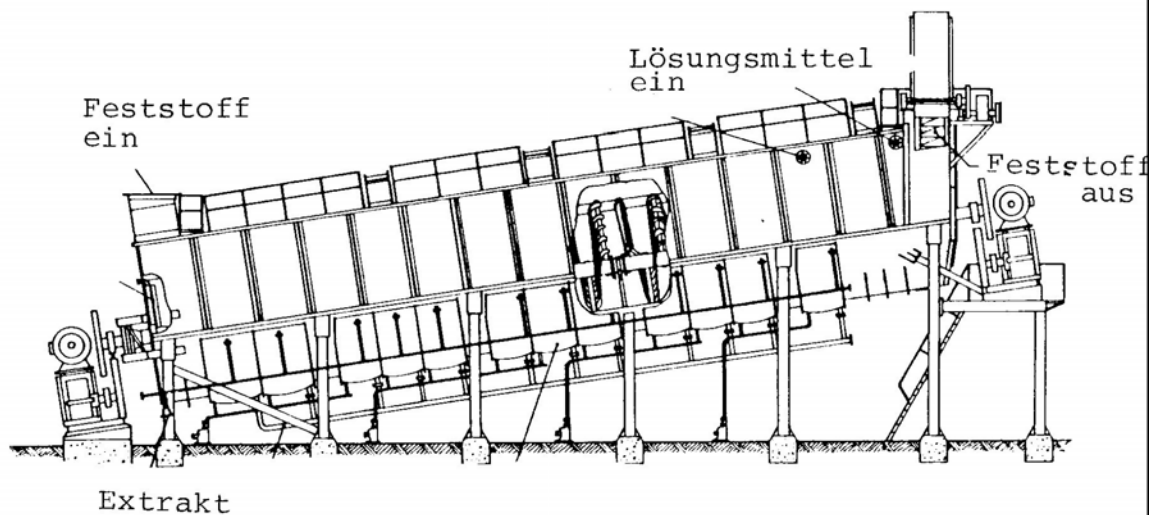


Abb. 3.4.: D.D.S.-Extraktor

Dieser Extraktor ist ebenfalls vielseitig einsetzbar. Er wird in erster Linie in den USA für die Zuckerindustrie verwendet. Durch den starken Rühreffekt der Schnecken zerfallen die Ölsaatenflocken, so dass dieser Typ für die Ölsaaten-Extraktion nicht verwendet wird.

Der D.D.S.-Extraktor eignet sich am besten für grobe feste Einsatzprodukte, die nur einen geringen feinkörnigen Anteil aufweisen. Weiters fehlt ihm der Filtereffekt, der z.B. bei den Karussellextraktoren sehr gut ausgeprägt ist.

Weitere besonders in der Ölsaatenextraktion häufig verwendete Typen sind die Bandextraktoren. Bei diesen wird das Einsatzmaterial mittels einer Drehschleuse auf ein Siebplattenband aufgetragen und im Gegenstrom nach dem Perkulationsprinzip extrahiert. Vom Typ De Smet sind etwa 350 Stück gebaut worden, von denen nahezu alle in den USA eingesetzt sind. In Europa verwendet man eine Weiterentwicklung des vorhin genannten Typs, den Rahmenbandextraktor. /48/

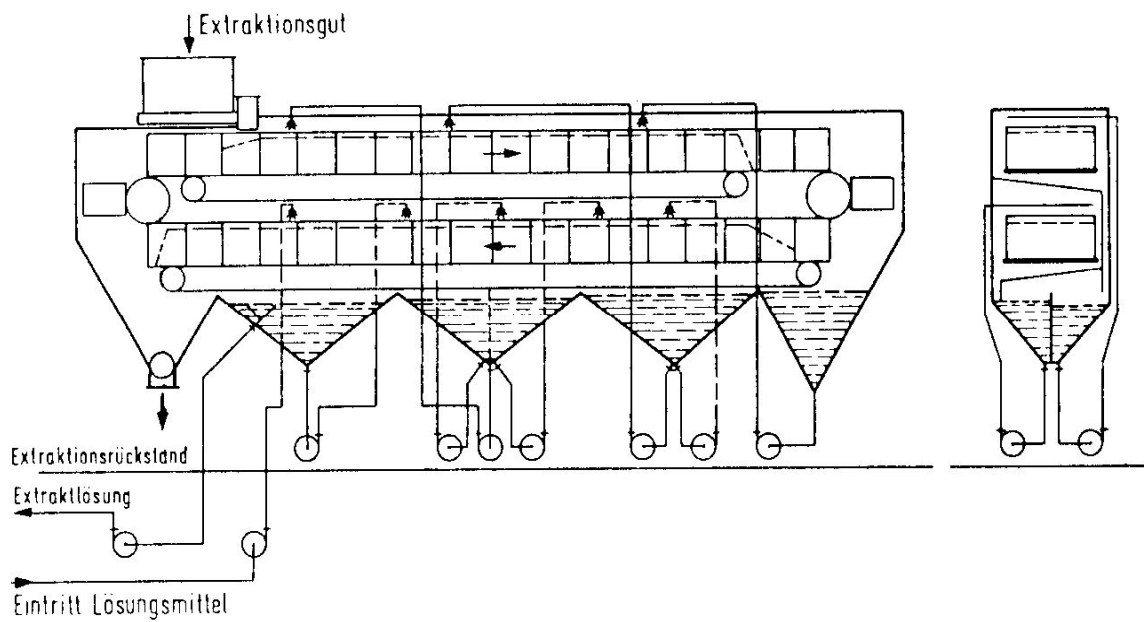


Abb. 3.5.: Rahmenbandextrakteur

3.2. Stand des Wissens in der Hochdruckextraktion

In der HDE gibt es derzeit drei große Forschungsgebiete.

- Flüssig-Fluid-Extraktion
- Hochdruckrektifikation
- Hochdruck-Feststoff-Extraktion

3.2.1. Flüssig-Fluid-Extraktion /56/

Bei diesem Verfahren werden aus wässrigen Lösungen organische Substanzen herausextrahiert. Als Lösungsmittel kann sowohl verflüssigtes als auch überkritisches Gas verwendet werden. Beispiele für diesen Prozess sind die Extraktion von Ethanol aus Maische /13/, die Rückgewinnung oder die Entfernung organischer Lösungsmittel aus Abwässern und vor allem die Gewinnung von Aromen aus Obstpresssäften und alkoholischen Getränken /50, 51, 52/.

Da bei dieser Extraktion kein Feststoff beteiligt ist, kann dieser Prozess vollkontinuierlich im Gleichstrom oder Gegenstrom gefahren werden.

3.2.2. Hochdruckrektifikation /57/

Unter dieser Bezeichnung versteht man die Trennung von schwer flüchtigen Substanzen ähnlicher chemischer Strukturen mit über- oder unterkritischen Gasen als Schlepptmittel. Beispiele für diesen Prozess sind die Auftrennung von schwer flüchtigen Kohleextrakten und die Trennung der Fettsäuren von den Triglyceriden.

In Abb. 3.2.1. ist ein Mehrstufen-Trennverfahren mit komprimierten Gasen nach einem Vorschlag von Ellis /46/ schematisch dargestellt.

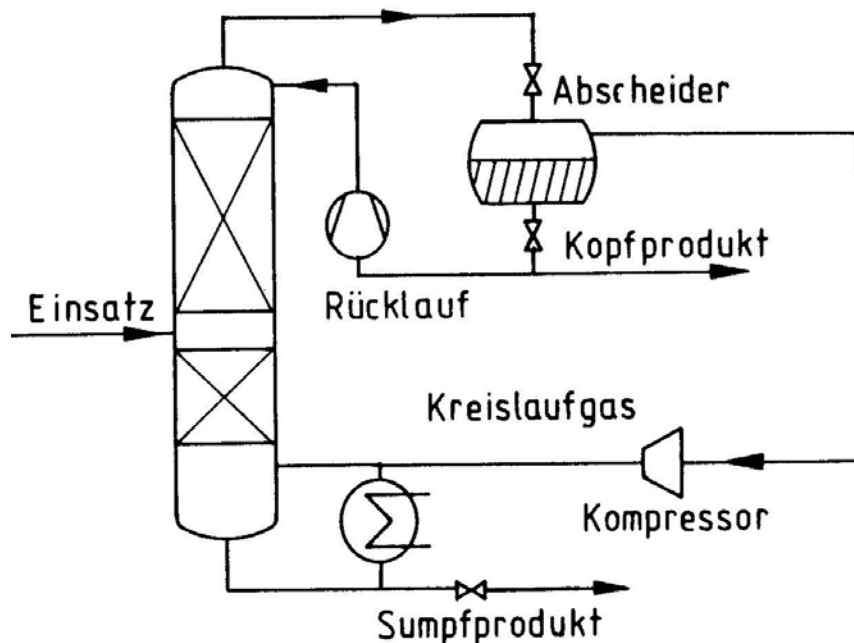


Abb. 3.2.1: Hochdruckrektifikation nach Ellis

3.2.3. Hochdruck-Feststoff-Extraktion /53, 58

Dieser Punkt umfasst alle Verfahren, wo ein Wertstoff aus einer festen Matrix herausextrahiert wird (z.B. Hopfenextrakt, Coffein aus grünen Kaffeebohnen, Gewinnung von Pflanzenextrakten für die Pharmazie, Lebensmittelindustrie, Kosmetik und Parfümindustrie). In diesem Bereich gibt es derzeit die meisten Anwendungen und diesem Bereich ist auch die umfangreichste Forschungsarbeit gewidmet. Alle drei Gebiete beschäftigen sich, mit einigen Ausnahmen (wie die Extraktion von Ölsand oder die Altölaufbereitung von verbrauchten Schmierölen) in erster Linie mit der Gewinnung und Trennung von Naturstoffen.

4. VERSUCHSANLAGE

4.1. Planung der Versuchsanlage

Wie in Punkt 2. bereits erwähnt, waren die Einsatzbereiche für die Versuchsanlage vorgegeben. Zusammenfassend sollte die zu planende Anlage folgenden Anforderungen gerecht werden.

- Der Extraktor soll so ausgelegt sein, dass man ihn für nahezu alle Naturstoffe verwenden kann.
- Der Extraktor soll leicht be- und entleert werden können, vor allem bei den verschiedensten festen Einsatzprodukten.
- Es sollen alle Lösungsmittel eingesetzt werden können, deren kritische Daten vorteilhaft innerhalb der Auslegedaten des Extraktors liegen.
- Auslegedaten des Extraktors: Temperatur 0–200°C, Druck 325 bar.
- Der Lösungsmittel- und Energieverbrauch soll so niedrig als möglich sein.
- Es soll möglich sein, im Extraktor zu rühren.

Anhand dieser Anforderungen und nach einer genauen Literaturstudie wurde mit dem Entwurf der Anlage begonnen. Weiters war am Institut bereits eine 0,5 l-Anlage in Betrieb, auf deren Ergebnisse man aufbauen konnte. Bei einem Lösungsmitteldurchsatz von etwa 60 kg/h muss aus wirtschaftlichen Überlegungen auf jeden Fall eine Lösungsmittelregenerierung vorgesehen werden. Klein- oder Mikroanlagen werden meist ohne Lösungsmittelkreislauf betrieben. Bei diesen wird das Lösungsmittel mit einer Pumpe oder einem Verdichter auf Extraktionsdruck gebracht, in einem nachgeschalteten Vorwärmer erreicht dieses die Extraktionstemperatur, dann durchströmt es den Extraktor und belädt sich dabei mit den löslichen Stoffen. Nach dem Extraktor wird das Lösungsmittel über ein Drosselventil auf Normaldruck entspannt, wobei sich das Extrakt vom Gas trennt. Das extraktfreie Gas strömt durch einen Gaszähler und wird ins Freie abgelassen. Versuchsanlagen dieses Typs haben gewöhnlich ein Extraktorvolumen unter 100 ml. Bei allen größeren Anlagen wird das Lösungsmittel im Kreis geführt. Um die Druckdifferenz vom Abscheidedruck zum Extraktionsdruck zu überwinden, benötigt man entweder eine Pumpe oder einen Verdichter. Bei der geplanten Anlage fiel die Entscheidung auf eine Pumpe. Die Gründe dafür waren:

- a) Eine Pumpe kostet nur etwa 30% jenes Preises, welchen man für einen Verdichter gleicher Förderleistung auslegen müsste.
- b) Ein Verdichter hat einen höheren Verbrauch an elektrischer Energie.
- c) Eine Pumpe lässt sich besser regeln. Bei Verwendung einer Dosierpumpe lässt sich der Durchfluss von etwa 20 bis 100 % einwandfrei einstellen. Das Regeln von Verdichtern ist weit schwieriger und kostenintensiver. Z.B. bei Drehzahlregelung mit Frequenzumformer.

Die Nachteile einer Pumpe sind:

- a) Kann man aus prozesstechnischen Gründen oder auf Grund des Standortes nicht mit Kühlwasser kondensieren, dann wird dazu eine Wärmepumpe benötigt.
- b) Probleme mit der Kavitation. Da das Lösungsmittel im Speicher Siedetemperatur hat, muss vor der Pumpe ausreichend unterkühlt werden, um das Auftreten von Kavitation zu verhindern.
- c) Beim Pumpenprozess kann der Abscheidedruck nicht beliebig gesenkt werden, da mit dem Abscheidedruck auch die Kondensationstemperatur des Lösungsmittels sinkt. Temperaturen von -30°C würden dann leistungsstarke und energieintensive Kältemaschinen erfordern.

4.2. Bau der Versuchsanlage

Zum Bau der Versuchsanlage sollte vorweg erwähnt werden, dass diese Anlage zweimal gebaut wurde. Die erste wurde im Sinne des Forschungsprojektes im Januar 1982 fertig gestellt und in Betrieb genommen. Im darauf folgenden Halbjahr wurde die Anlage immer wieder verbessert und es wurde versucht, die wenigen Anfangsschwierigkeiten zu beseitigen. In dieser Zeit wurden auch die verschiedensten Naturstoffe extrahiert und deren Extrakte mittels einer HPLC analysiert. Mit dem Auslaufen des Forschungsprojektes wurde auf ausdrückliches Verlangen der mitarbeitenden Firma das Forschungsprojekt beendet und die Versuchsanlage in ihr Werk überstellt.

Veranlasst durch das große Interesse an der Hochdruckextraktion auf der ACHEMA 1982 in Frankfurt entschloss sich Prof. Marr dazu, eine zweite Versuchsanlage zu bauen. Auf Grund der guten Erfahrungen mit der ersten wurde die zweite beinahe gleich aufgebaut. Diese wurde im Sommer 1983 fertig gestellt und ist seither ohne größere Unterbrechungen in Betrieb.

4.2.1. Fließschema der Versuchsanlage

Im folgenden soll nun die erste Versuchsanlage anhand des Fließschemas beschrieben werden (Abb. 4.1.).

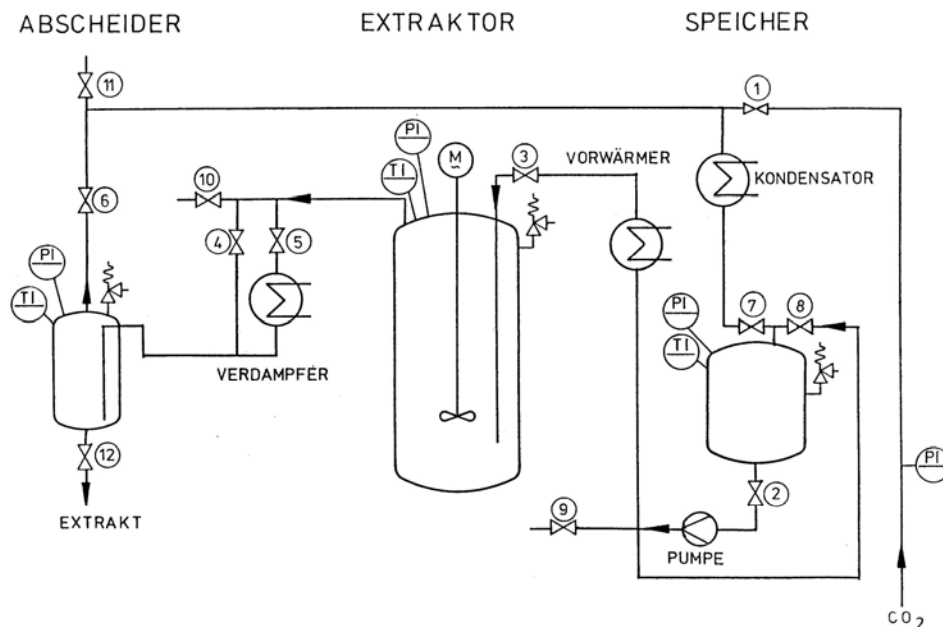


Abb. 4.1.: Fließschema der gebauten Versuchsanlage

Sie besteht aus folgenden Anlagenteilen:

- a) Extraktor
- b) Abscheider
- c) Speicher
- d) Pumpe
- e) Vorwärmer
- f) Verdampfer
- g) Kondensator

Das Lösungsmittel (bei den eigenen Versuchen wurde immer CO₂ oder CO₂ mit Entrainer eingesetzt) strömt gasförmig oder flüssig durch das Ventil 1 in den Kondensator ein. Nach

dessen vollständiger Kondensation fließt das flüssige Lösungsmittel in den Speicher. Während des Betriebes dient dieser in erster Linie als Puffer und zum Ausgleich von Leckverlusten. Da der Speicher als Doppelmantelbehälter ausgeführt ist, lässt sich nach den Extraktionsversuchen der größte Teil des Lösungsmittels rückkondensieren. Der Grad der Rückkondensation hängt von der Leistung der Kältemaschine ab. Vom Speicher strömt das Lösungsmittel in die Pumpe, wo dieses auf Extraktionsdruck komprimiert wird. In einem nachgeschalteten Wärmeaustauscher wird das Lösungsmittel auf Extraktionstemperatur vorgewärmt.

Das Lösungsmittel wird unten (durch ein Tauchrohr etwa 5–10 cm über dem Boden) in den Extraktor eingebracht, durchströmt das Einsatzgut und extrahiert aus diesem die löslichen Stoffe. Das beladene Lösungsmittel wird dann durch einen am Deckel montierten Filter abgezogen. Nach dem Extraktor kann das Lösungsmittel auf zwei verschiedenen Wegen regeneriert werden. Entweder wird dieses in Ventil 4 gedrosselt und strömt direkt in den Abscheider. Wird während des Drosselvorganges das Zweiphasengebiet erreicht, so muss der restliche Flüssigkeitsanteil im Abscheider verdampft werden. Zu diesem Zweck ist im Abscheider eine eigene Heizschlange angebracht.

Oder man öffnet das Drosselventil 5 und schließt 4, dann strömt das gesamte Lösungsmittel (flüssig oder gasförmig) durch einen Wärmeaustauscher, wobei dieses, sollte es ins Zweiphasengebiet entspannt werden, vollständig verdampft wird. In den Abscheider strömt dann nur mehr Gas und Extrakt.

Die beiden Abscheidewege sind für die vielseitige Anwendbarkeit der Anlage von Bedeutung. Ist das Extrakt fest oder so zäh, dass es nicht mehr fließfähig ist, dann ist es besser, direkt in den Abscheider zu entspannen, um ein Verlegen von Leitungen zu verhindern. Bei fließfähigen Extrakten, bei allen pflanzlichen oder ätherischen Ölen ist es wesentlich einfacher, das Lösungsmittel vorher zu verdampfen und nur mehr mit dem Gas und dem Extrakt in den Abscheider zu gehen.

Das Extrakt kann dann am unteren Ende des Abscheiders jederzeit durch ein Ventil abgezogen werden. Weiters kann der Abscheider nicht mit flüssigem Lösungsmittel voll werden oder übergehen, wie dies bei anderen Versuchsanlagen der Fall ist. Das gasförmige Lösungsmittel wird in einem Filter weiter gereinigt und strömt zum Kondensator zurück und weiter in den Speicher, womit der Kreislauf des Lösungsmittels geschlossen wäre.

4.2.2. Konstruktion und Fertigung der Anlagenteile

EXTRAKTOR

Als Werkstoff für den Extraktor wurde 1.4571 (V4A) gewählt. Das maximale Extraktorvolumen ist 10,5 l, der maximale Betriebsdruck 325 bar und die maximale Betriebstemperatur 200°C. Die Dichtung des Deckels erfolgt durch eine Doppelkegelmetalldichtung, wobei der Neigungswinkelunterschied der beiden Kegel 2° beträgt. Die beiden Kegel berühren sich beim Schließen des Behälters längs eines Kreises. Der bewegliche Extraktor wird mit 8 Dehnschrauben am fest montierten Deckel angeflanscht.

An diesem Deckel sind alle Ein- und Auslassöffnungen, Rührer, Armaturen und Sicherheitseinrichtungen angebracht.

Die drei Durchgänge in den Extraktor sind:

- a) für den Lösungsmiteleintritt, wobei innen ein Tauchrohr angeschraubt ist, das bis zum Boden des Extraktors reicht;
- b) für den Extraktaustritt, wobei noch am Deckel die beiden Drosselventile angeschraubt sind;
- c) für die Leitung zum Manometer und zum Sicherheitsventil.

Weiters sind ein Einschraubgewinde für den Rührer und ein Tauchrohr für die Temperaturmessung vorgesehen. Der Rührer ist als permanentmagnetgekuppelter Drehrührer ausgeführt. Die Drehzahl lässt sich stufenlos verstellen und reicht bis zu 2000 U/min. Der Propellerrührer befindet sich im unteren Drittel des Extraktionsbehälters. Um den Deckelflansch kleiner und dünner und damit auch billiger zu machen, ist der Flanschquerschnitt kleiner als der Extraktorquerschnitt. Der Extraktor hat damit eine birnenförmige Gestalt.

Um schwierigen Schweißarbeiten zu begegnen, wurde der gesamte Extraktor aus einem Vollmaterial herausgedreht. Der Boden wurde abgedreht, um ein Feindreihen des Innenraumes zu ermöglichen, und danach wieder angeschweißt. Die Berechnung der Liniendichtung und der Behälter wurde selbst durchgeführt. Die Wandstärke der Behälter und der Querschnitt der Schrauben, sowie die Dicke der Flansche sind nach den AD-Blättern gerechnet. Wie vorhin erwähnt, sind alle Verbindungselemente am Deckel montiert. Der Extraktor kann ohne Demontieren von Leitungen geöffnet und heruntergelassen werden. Um dieses mit einer Hand zu

ermöglichen, wurde eine Hebe- und Drehvorrichtung konstruiert. Der Unterteil des Extraktors hängt über ein Seil an einem Gegengewicht.

Wird der Extraktor geöffnet, dann kann man ihn mit einer Hand herunterziehen, kippen und das asextrahierte Gut ausleeren. Dann dreht man den Unterteil wieder in die Vertikale zurück und kann ihn mit neuem Einsatzmaterial füllen, dann wird er wieder in die Stellung des Deckels gebracht und mit den acht Schrauben verschlossen.

Der Extraktor ist weiters mit einem Doppelmantel versehen, der von einem Thermostaten auf der eingestellten Temperatur gehalten wird. Dieser Thermostat speist auch den Vorwärmer.

Abb. 4.2. zeigt die Konstruktionszeichnung des Extraktors und Abb. 4.3. die dazugehörige Hebevorrichtung.

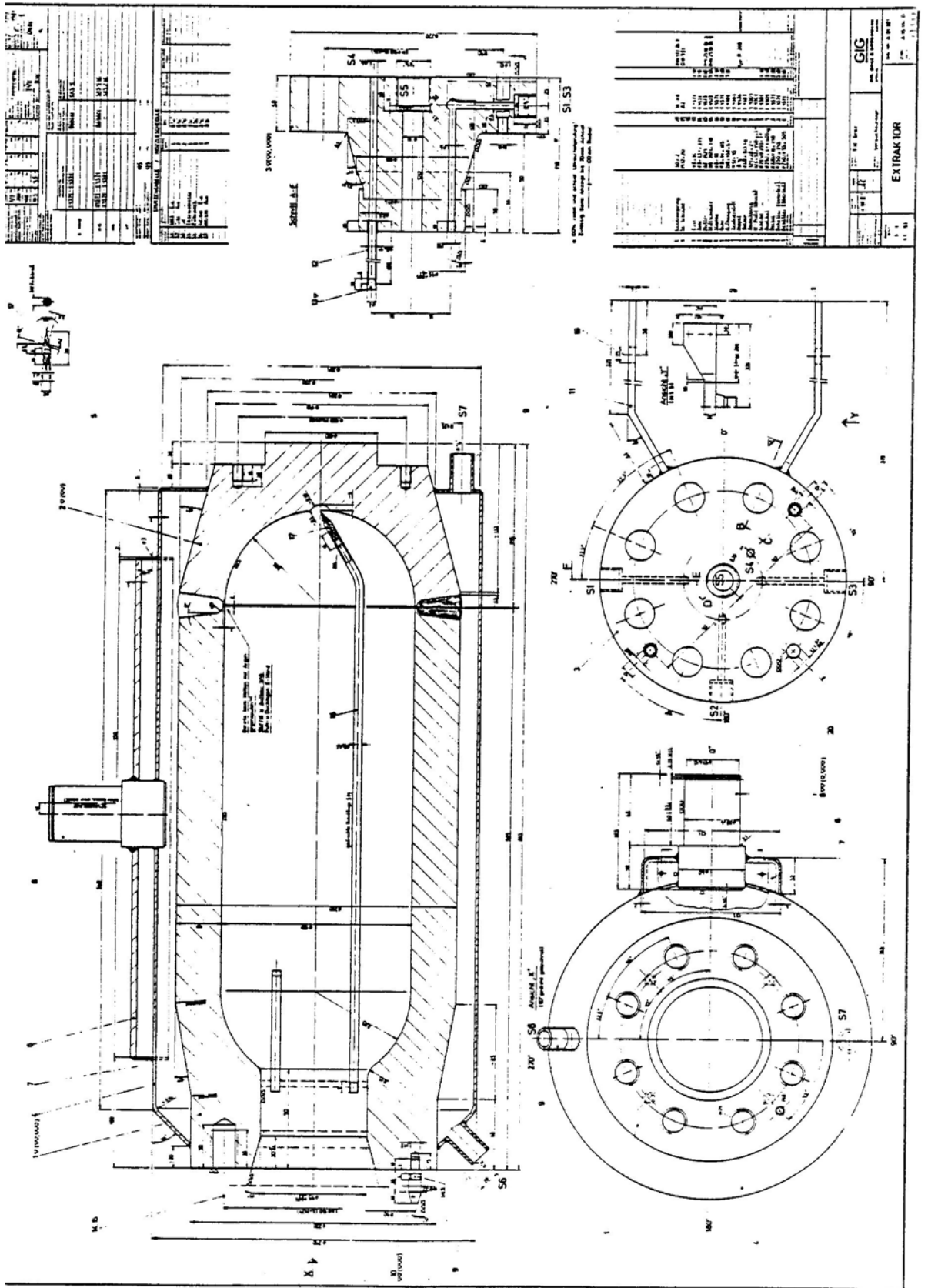


Abb. 4.2.: Konstruktionszeichnung des Extraktors

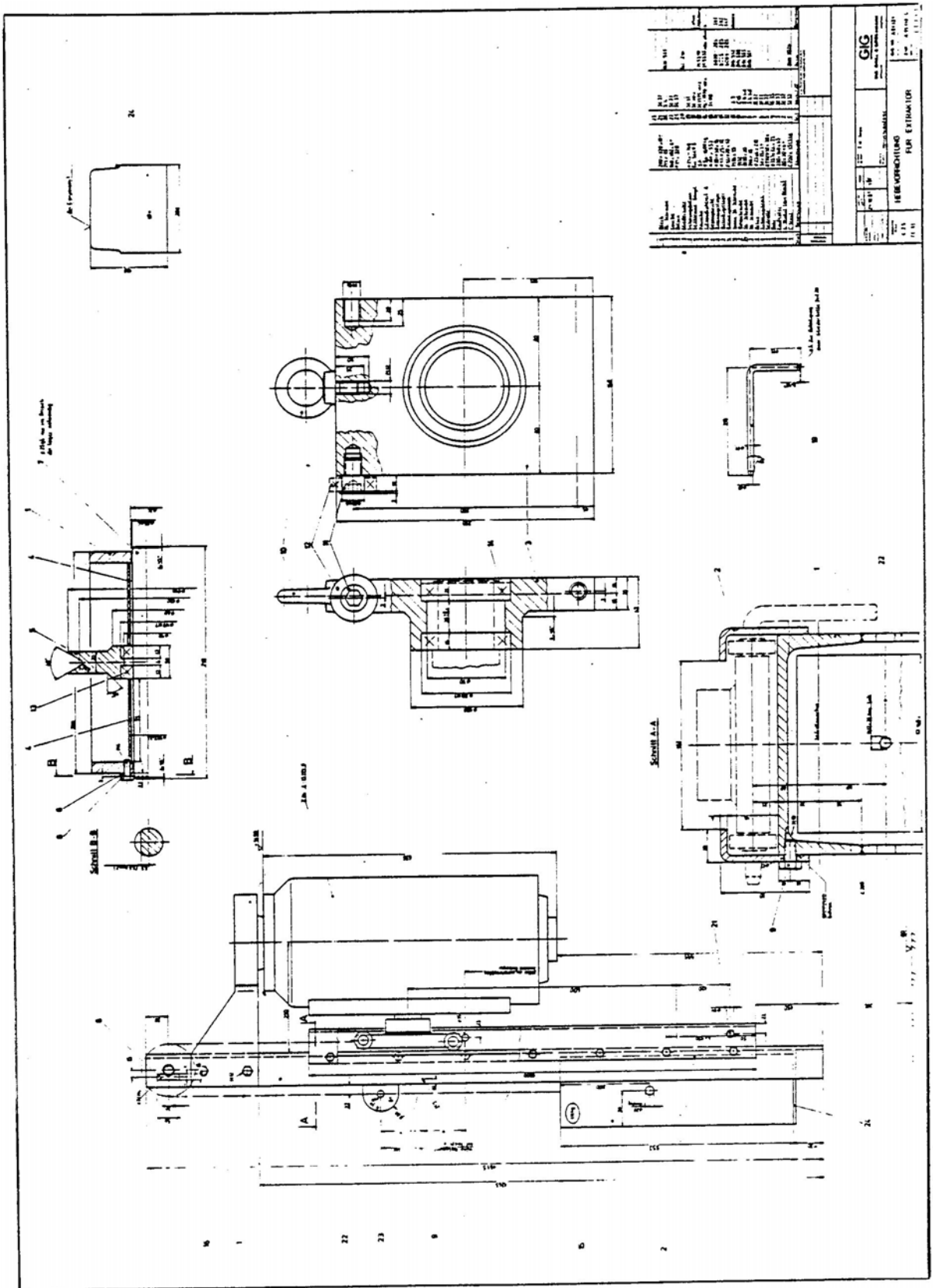


Abb. 4.3.: Hebevorrichtung für den Extraktor

ABSCHEIDER

Der Abscheider ist für niedrigere Bedingungen ausgelegt. Maximaler Betriebsdruck: 100 bar, maximale Betriebstemperatur: 100°C. Auch hier sind alle Zu- und Ableitungen am Deckel angebracht. Das Gemisch aus Extrakt und Lösungsmittel wird durch ein Rohr bis zum Boden des Abscheiders geführt. Dieses Rohr ist in der Art gebogen, dass der Lösungsmittelstrom tangential eintritt. Durch diesen Zykloneffekt kommt es zu einer wesentlich besseren Ansammlung des Extraktes am Boden des Abscheiders. Beim direkten Einleiten des Gemisches in den Abscheider würde ein beträchtlicher Teil des Extraktes an den Wänden und an der Heizspirale haften bleiben. Das Extrakt kann dann nur durch Öffnen des Abscheiders gewonnen werden. Der Abscheider ist ebenfalls mit einem Doppelmantel versehen, dieser ist mit der Heizspirale im Inneren des Abscheiders und mit dem externen Verdampfer gekoppelt. Alle drei werden von einem weiteren Leistungsthermostaten gespeist.

Beim Öffnen des Bodenventils wird das sich angesammelte Extrakt durch den Innendruck des Abscheiders herausgepresst. Abb. 4.4. zeigt die Konstruktionszeichnung des Abscheiders.

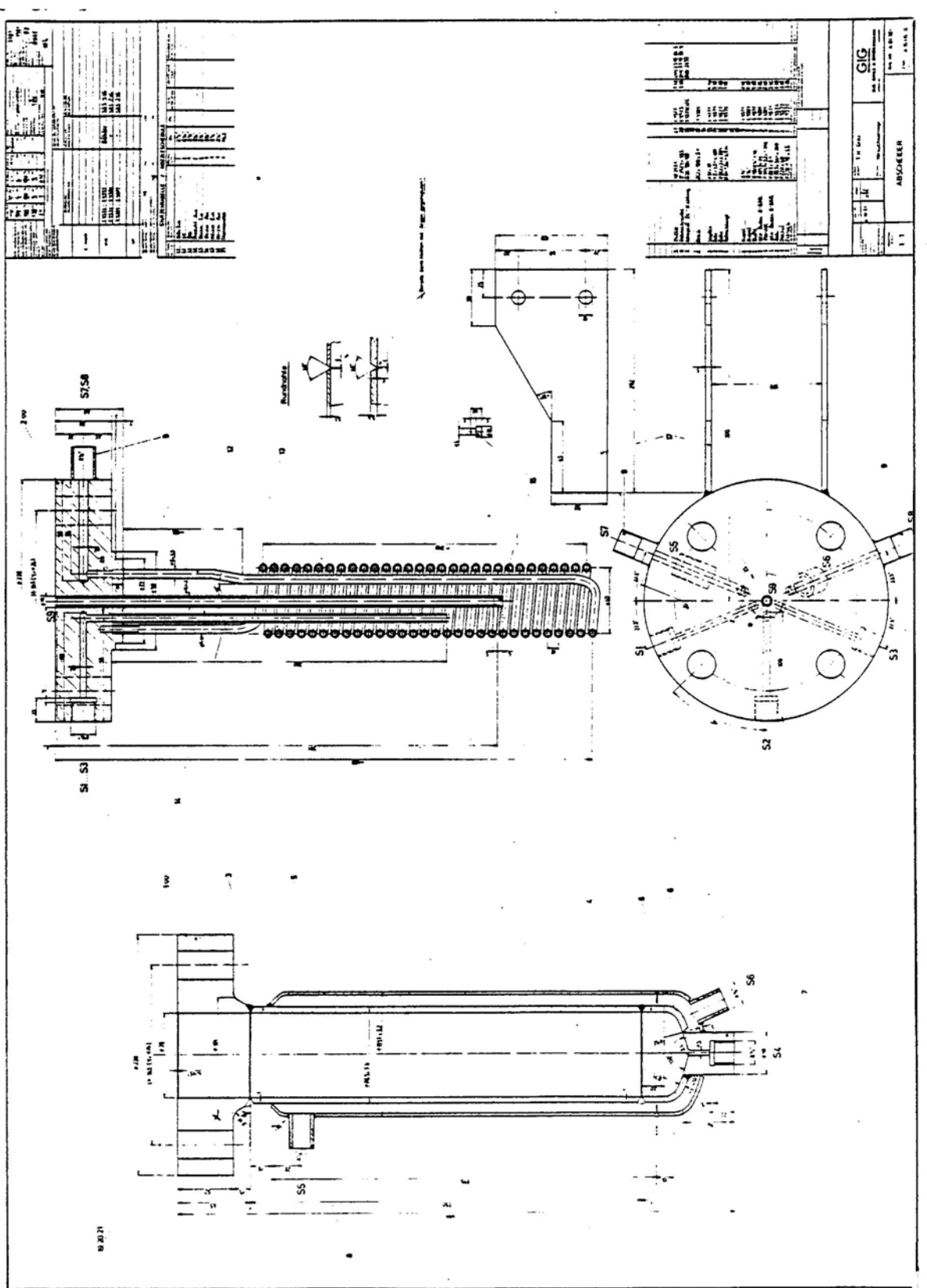


Abb. 4.4.: Konstruktionszeichnung des Abscheiders

SPEICHER

Der Speicher (Abb. 4.5.) wurde zuerst nur als Puffer entworfen. Später ergab ein nochmaliges Nachrechnen der Lösungsmittelbilanz, dass es sinnvoll ist, den Speicher so groß zu gestalten, dass dieser das gesamte Lösungsmittelvolumen der Anlage aufnehmen kann. Nach Beendigung eines Versuches kann dann ein großer Teil des Lösungsmittels in den Speicher zurückkondensiert werden. Der Speicher ist ebenfalls für 100 bar und 100°C ausgelegt. Aus Kostengründen wurden Klöpperböden und Zylinderschüsse als Halbfabrikate verwendet.

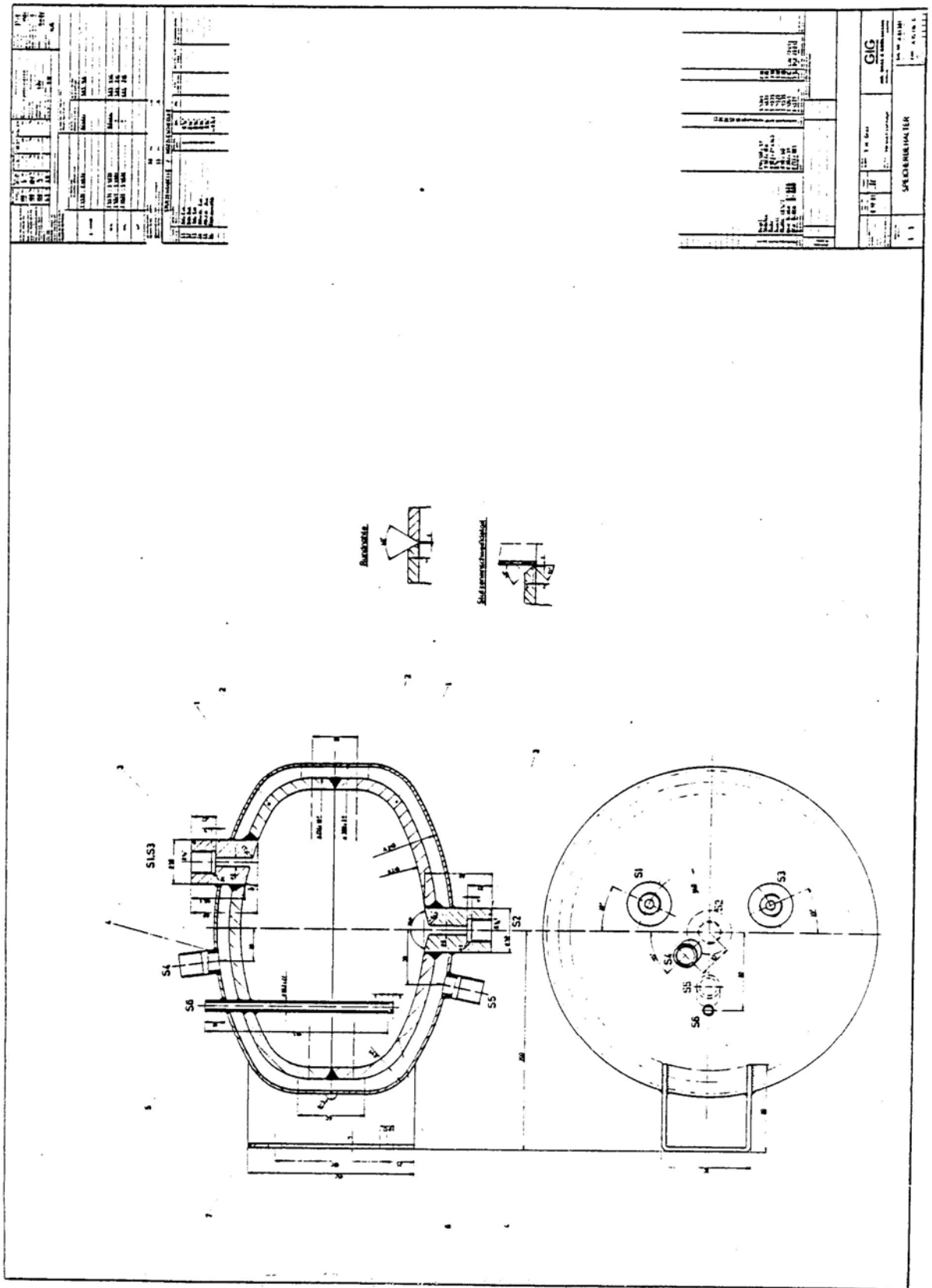


Abb. 4.5.: Konstruktionszeichnung des Speichers

PUMPE

Zur Erzeugung des Extraktionsdrucks wird eine Membran-Dosierpumpe verwendet. Die Förderleistung kann durch Verstellen des Hubes von 0 bis 70 l/h effektiv bei CO₂ eingestellt werden.

WEITERE ANLAGENTEILE

Alle Wärmeaustauscher sind als Schlangenwärmeaustauscher ausgeführt, da bei den kleinen Austauschflächen und hohen Drücken die Konstruktion eines Rohrbodens zu aufwendig wäre und auch nicht notwendig ist. Dabei wird das Lösungsmittel innen geführt und die Thermostatenflüssigkeit außen. Die Druckmessung erfolgt mechanisch mit Manometer, deren Genauigkeit mit 1 % angegeben wird. Die Temperaturmessung besteht aus 3 Pt 100-Fühlern (für jeden Druckbehälter einen), einem Messstellenumschalter und einer digitalen Temperaturanzeige, die auf 0,1°C genau anzeigt.

Die Anlagenteile wurden in einen Profilrahmen montiert. Die Rohrleitungen und Ventile sind mittels Verbindungselementen nach einem Baukastenprinzip verbunden.

4.3. Bau der zweiten Versuchsanlage

Im Prinzip ist die zweite Versuchsanlage genauso aufgebaut wie die erste. Um die Konstruktionszeichnungen nicht ändern zu müssen, sind die drei Druckbehälter vollkommen gleich gebaut. Einzige Ausnahme ist ein Boden-Einlassventil im Extraktor. Damit kann das Lösungsmittel entweder von oben durch ein Tauchrohr in den Extraktor strömen oder direkt durch das Bodenventil.

Eine Verbilligung der Produktionskosten konnte bei den Wärmeaustauschern erreicht werden. Sie wurden auf der Warmwasserseite vollkommen verschweißt und nicht mehr mit einem verschraubten Deckel gefertigt. Der Mittelzylinder ist damit nicht mehr als Totvolumen ausgeführt, sondern als ein nach außen offener Hohlzylinder. Dadurch reduziert sich auch die umlaufende Menge an Thermostatenflüssigkeit, und damit verbunden die Aufheiz- und Abkühlzeiten. Um die Kavitationsprobleme der Pumpe besser in den Griff zu bekommen, ist zwischen Speicher und Pumpe ein weiterer Wärmeaustauscher eingebaut, der mit einem eigenen Kühlgerät das Lösungsmittel um 5 bis 10°C unterkühlt. Mit dieser Verbesserung arbeitete

die Pumpe störungsfrei. Der Pumpentyp wurde ebenfalls geändert. Statt einer Membran-Dosierpumpe ist bei der zweiten Versuchsanlage eine Kolben-Dosierpumpe eingesetzt. Beim Fördern von CO₂ sind mehrere Effekte zu beachten.

Im folgenden sollen die Vor- und Nachteile von Kolben- und Membranpumpen dargestellt werden.

Vorteile:

Kolbenpumpe

niedriger Preis

hoher volumetrischer Wirkungsgrad

Membranpumpe

keine Leckerverluste bei Stahlmembran

kein Wärmeeintrag durch die Membran

Nachteile:

Kolbenpumpe

Leckverluste

bei Eisbildung Abrieb des Kolbens
u. d. Packung

Wärmeeintrag durch Kolbenreibung

Membranpumpe

hoher Preis

schlechter volumetr. Wirkungsgrad

bei Membranbruch kommt Öl in die Anlage

Schließlich entschieden der niedrigere Preis und der höhere volumetrische Wirkungsgrad für die Kolbenpumpe. Die derzeitige Pumpe ist mit einem Kolben aus Wolframcarbid und einer speziellen Arolanpackung ausgerüstet und arbeitet je nach Einsatzprodukt etwa 200 bis 500 Stunden mit derselben Packung. Als weitere Verbesserung sind im Druckstutzen ein Manometer und ein Rückschlagventil eingebaut. Damit kann der Druckanstieg in der Anfahrphase besser verfolgt werden.

Die Umbauarbeiten zum Messen von Gleichgewichten und zur Messung des Stoffaustausches sollen später behandelt werden. Die letzte und wohl größte Investition war der Kauf eines dichteunabhängigen Massendurchflussmessers.

Mit diesem konnte nun erstmals mit großer Genauigkeit der Lösungsmittelfurchfluss bestimmt werden. Bisher war dieser nur sekundär über den Energieeintrag messbar und wie alle sekundären Messmethoden war auch diese sehr ungenau.

5. KONZEPT ZUR AUSLEGUNG VON HDE-ANLAGEN

Da mehr und mehr HDE-Prozesse vom Labormaßstab zur industriellen Anwendung gelangen, werden Scale-up-Probleme und Konzepte zur optimalen Auslegung derartiger Anlagen immer wichtiger /8, 9, 10/. Die genaue Analyse der Kriterien bei der Planung einer Anlage ist für die Minimierung von technischen und wirtschaftlichen Risiken von entscheidender Bedeutung. Dies gilt insbesondere für die neuen Technologien, wo man nicht auf Erfahrungswerte zurückgreifen kann. Bei Kleinanlagen oder bei der Produktion von wertvollen Substanzen, wo eine optimierte Prozessführung die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses nicht so stark beeinflusst, werden die Parameter durch zahlreiche Pilotversuche ermittelt.

Bei einem neuen Verfahren sind die Auswirkungen von optimierten oder nicht optimierten Prozessparametern auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens kaum abschätzbar. Werden nun Extraktionsversuche durchgeführt, so misst man alle Prozessparameter auf einmal und es ist kaum möglich festzustellen, welche der Einzelparameter eine dominante Rolle spielen. Um ein äußerst komplexes Parameternetz übersichtlich analysieren zu können, ist es vorteilhaft, dieses in Hauptproblemgruppen zu unterteilen. Die Unterteilung der Hauptprobleme hat nun das Ziel, eine bessere und straffere Versuchsplanung durchführen zu können, die Prozessparameter genauer zu optimieren, d.h. mit weniger Einzelversuchen zu einer genaueren Auslegung zu kommen. Eine Reduzierung der experimentellen Arbeit ist bei der Naturstoffextraktion besonders wichtig, da die Extraktionszeiten meist bei mehreren Stunden liegen.

Die Hauptparameter zur Auslegung von HDE-Anlagen sind in vier Gruppen unterteilt worden, diese sind

- die vorgegebenen Grunddaten
- die thermodynamischen Zustände im Extraktions- und Abscheideapparat
- der Stoffaustausch der extrahierten Substanz vom Einsatzprodukt ins Lösungsmittel
- der HDE-Prozess im T-s-Diagramm

Dazu kommen noch Folgeparameter, die für den Gesamtprozess wichtig sind, wie z.B. Probleme bei der Abscheidung. Die ersten beiden behandeln vor allem die Größe und Auslegung der Apparate, also die Investitionskosten. Der Stoffaustausch und der Kreislauf im T-s-

Diagramm beziehen sich in erster Linie auf den Lösungsmitteldurchsatz und den Energieverbrauch.

5.1. Die vorgegebenen Grunddaten

Diese Grunddaten sind:

- die gewünschte Größe einer Anlage
- der Gehalt an extrahierbarer Substanz
- die Aufbereitung des Rohmaterials für die Extraktion
- das spezifische Volumen des aufbereiteten Einsatzmediums
- die Prozessführung (z.B. kontinuierlich – flüssig-flüssig und diskontinuierlich – Rührkessel, Kaskade und Festbettreaktor)

5.1.1. Vorgegebene Produktionsraten

Unter der Größe einer Anlage versteht man den geforderten oder geplanten Durchsatz an Einsatzmaterial. Diese Produktionsrate bestimmt bei Kenntnis der weiteren Parameter den Inhalt und die Form des Extraktors.

5.1.2. Gehalt an extrahierbarer Substanz /5/

Hier unterscheidet man zwei verschiedene Gruppen von Naturstoffextraktionen.

- a) In der ersten wird aus einem Einsatzmaterial eine ganz bestimmte Substanz extrahiert.
Beispiele für eine derartige Extraktion sind
 - Triglyceride aus Ölsaaten
 - Coffein aus Rohkaffee
 - Coffein aus Tee
 - Piperin aus Pfeffer
 - Nikotin aus Tabak
 - Ethanol aus Fermentationslösungen
 - Eugenol aus Gewürznelken oder Zimtblättern

Die Menge an extrahierbarer Substanz ist von der Konzentration dieser Substanz im Einsatzprodukt abhängig. Diese Konzentration kann mittels Analytik (z.B: HPLC) vor und nach der Extraktion bestimmt werden. Es ist also möglich, einen Extraktionswirkungsgrad anzugeben. Dieser kann dann auch mit anderen Lösungsmittelextraktionen verglichen werden. Bei einer sehr selektiven Extraktion, wie dies bei der Entcaffeinierung von Rohkaffee der Fall ist, ist dann ein sehr genauer Vergleich des Extraktionsgrades in Abhängigkeit der Extraktionszeit und des Lösungsmittelverhältnisses möglich.

- b) Völlig anders verhält es sich bei der Extraktion von Oleoresinen. Da jedes Lösungsmittel andere Substanzen oder Substanzgruppen löst, ist die Extraktausbeute bei einer Totalextraktion in erster Linie vom Lösungsmittel abhängig. Mit den verschiedenen Lösungsmitteln ändern sich auch die Eigenschaften des Extraktes, wie z.B. Farbe, Geruch, Zähigkeit, Eigenschaften für die Weiterverarbeitung usw. Da es für Totalextrakte kaum objektive Richtlinien (wie Analytik) zu deren Qualitätsbestimmung gibt, werden diese sensorisch beurteilt. Dieser Umstand macht es außerordentlich schwierig, die einzelnen Extrakte zu vergleichen. Dies begründet auch die Skepsis der Anwender, Hochdruckextrakte zu verwenden. Sie haben nicht nur ein anderes Produkt vor sich, sondern können auch die Auswirkungen auf ihr verkaufsfähiges Endprodukt schlecht abschätzen. Die Extraktausbeuten mit konventionellen Lösungsmitteln bestimmt man mit der Soxhletapparatur. Bei der Hochdruckextraktion kann man die maximale Extraktionsausbeute in einem Langzeitversuch ermitteln.

Will man trotzdem die Extrakte der gebräuchlichen Lösungsmittel mit den Hochdruckextrakten vergleichen, so bedient man sich der Ausschlussmethode. Wird derzeit ein Rohstoff mit Wasser, Ethanol und Dichlormethan extrahiert, und ein verkaufsfähiges Produkt erzeugt, dann wird zuerst der Rohstoff mit diesen drei Lösungsmitteln extrahiert. Weiters wird der Rohstoff einer CO₂-Extraktion unterzogen. Nach der CO₂-Extraktion wird der asextrahierte Rückstand nochmals mit den drei Lösungsmitteln extrahiert. Ein Vergleich der Extraktausbeuten vor und nach der CO₂-Extraktion zeigt, mit welchen Lösungsmitteln CO₂-ähnliche Extrakte erzeugt und welche Substanzgruppen extrahiert wurden.

Tabelle 5.1.1: Vergleichsextraktionen von Ringelblumen und Arnika (Mittelwert von 3 Extraktionsversuchen)

Rohstoff	CO2 total	Ethanol (Soxhlet)	Dichlormethan (Soxhlet)
Arnika Einsatz	4,2 Gew%	21,47 Gew%	7,46 Gew%
Ringelbl. Eins.	7,5 Gew%	34,05 Gew%	10,25 Gew%
Arnika ausertrahiert	--	14,1 Gew%	2,72 Gew%
Ringelblume ausertrahiert	--	30,46 Gew%	3,26 Gew%

Die Vergleichsextraktionen zeigen, dass CO₂ ähnliche Extraktausbeuten erzielt wie Dichlormethan. Der hohe Anteil an polaren Substanzen in Arnika und Ringelblume, die mit Ethanol extrahiert werden, werden von CO₂ kaum gelöst. Das Aussehen der Extrakte ist verschieden. Dichlormethan-Extrakte sind schwarz und teerartig.

Ethanol-Extrakte sind dunkelbraun und CO₂-Extrakte sind hellrot bis dunkelrot.

5.1.3. Aufschluss des Rohmaterials für die Extraktion

Normalerweise wird man versuchen, mit jenen Aufschlussmethoden auszukommen, die man auch für die konventionelle Extraktion verwendet. Diese beginnen meist nach dem Ernten der pflanzlichen Rohstoffe mit dem Trocknen. Das Trocknen verfolgt zwei Ziele:

- Die Rohstoffe werden in eine haltbarere Form gebracht
- Das Wasser stört bei vielen Extraktionsprozessen

Auf Grund bisheriger Erfahrungen soll der Wassergehalt zwischen 10 und 15 % liegen.

Tabelle 5.1.2.: Restwassergehalt von getrockneten Pflanzenteilen /11/

Blüten	8–15 %	Wurzeln	8–14 %
Blätter	8–15 %	Rinden	5–10 %
Früchte	13–20 %	Samen	10 %

Andererseits sollte der Wassergehalt auch nicht zu niedrig sein, da dann die Zellen und Zellmembranen stark schrumpfen. Dies dürfte die Diffusion des Lösungsmittels in den Zellen stark behindern. Extraktionsversuche mit übermäßig getrockneten Ringelblumen zeigten, dass die Extraktionszeiten verlängert wurden und die Extraktausbeute von 7,5 Gew% auf 5,5 Gew% sank. Die Biomembranen oder Zellmembranen spielen als Diffusionsbarrieren eine große Rolle /12/. Biomembranen sind semipermeabel, für Wasser gut durchlässig und weniger gut oder gar nicht für gelöste organische oder anorganische Stoffe. Gut permeieren können z.B. ungeladene lipidlösliche Substanzen. Organische polare Stoffe, wie Glycose oder Aminosäuren sind kaum oder gar nicht permeabel. Erlischt diese selektive Barrierenfunktion, dann stirbt die Zelle.

Für den Zellaufschluss ist weiter wichtig zu wissen, wo sich die eingelagerten Stoffe befinden, die extrahiert werden sollen. Meist befinden sie sich im Zytoplasma bzw. in den Vakuolen, ferner sind im Zellsaft die Kohlenhydrate, Fette, Eiweiße und zum Teil auch auskristallisierte schwerlösliche Salze, wie z.B. das Coffein /13/.

Eine Möglichkeit, die Diffusionswege möglichst kurz zu halten, ist das Mahlen von pflanzlichen Rohstoffen. Dabei muss vorher geklärt werden, wo sich die Wirkstoffe befinden. Bei zahlreichen Blüten, wie z.B. bei Kamillenblüten, befindet sich der Wirkstoff an der Oberfläche, sodass ein Mahlen der Blüten den Extraktionsvorgang kaum beschleunigt. Wohl aber können durch den Mahlvorgang andere Faktoren positiv beeinflusst werden, wie etwa das spezifische Volumen. Blattdrogen, Wurzeln und Rinden werden meist mit Schneidmaschinen zerkleinert. Bei Weiterverwendung des ausextrahierten Materials verwendet man auch Quadrat- oder Würfelschneidmaschinen, die besonders staubarme Qualitäten liefern. Eine einheitliche Korngrößenverteilung ist auch für den Extraktionsvorgang erwünscht. /5/

Bei zu großen Teilchen ist der Diffusionsweg noch zu lang, weiters ist ein großer Teil der Zellwände unbeschädigt, wodurch die Diffusionszone der Extraktion steigt und mit dieser auch die Extraktionszeit. Ein Vorteil von großen Korngrößen ist der geringe Druckverlust des Lösungsmittels im Festbett und damit die relativ gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung in der Schüttung. Man kommt nahe an die Pfropfenströmung.

Bei kleinen Teilchen sind die Diffusionswege kürzer, der Anteil von aufgebrochenen oder beschädigten Zellen ist daher höher. Für die Extraktion bedeutet dies einen größeren Auswaschteil und damit verbunden kürzere Extraktionszeiten. Als Nachteil erhält man einen höheren Druckverlust in der Schüttung, größere Rückvermischung und eventuell die Bildung von Lösungsmittelkanälen. Das heißt, dass der Rohstoff in der Nähe der Kanäle sehr gut aus-

extrahiert wird, während andere Bereiche im Extraktor unextrahiert zurückbleiben. Tritt ein derartiger Effekt bei einem Einsatzprodukt auf, so muss dieses pelletiert werden oder das Einsatzprodukt wird im Extraktor gerührt. Weitere Mühlen für die Drogenzerkleinerung sind Schlagkreuzmühlen mit verschiedenen feinen Siebeinsätzen. Bei diesen wird das Pflanzenmaterial mit Wucht zerschlagen und fällt durch ein Sieb in einen Auffangbehälter. Der Grad der Teilchengröße wird durch die Maschenweite des Siebes bestimmt. /5/

Bei weichen Materialien kommen Mühlen mit Mahlwerken, wie sie auch bei Kaffeemühlen üblich sind, zum Einsatz. Weitere Mühlentypen sind Schlagrotormühlen, Zentrifugalmühlen und Mörsermühlen. Für die Zerkleinerung von harten Samenkörnern verwendet man meist Walzenwerke. Hier kann die Mahlfeinheit durch den Walzenabstand geregelt werden, wobei sowohl glatte als auch mehr oder weniger geriffelte Walzen eingesetzt werden. Auf derartigen Walzenstühlen werden vor allem Ölsaaten und Umbelliferenfrüchte, wie Anis, Fenchel oder Kümmel, zerkleinert. Auch der für die Extraktionsversuche eingesetzte Raps wurde auf einem Walzenstuhl gemahlen. Zum Schluss sollte nicht unerwähnt bleiben, dass nicht alle konventionellen Aufschlussmethoden für die Hochdruckextraktion anwendbar sind. Das interessanteste Beispiel dafür ist die Extraktion von Alkaloiden. Eine Reihe von Reinalkaloiden ist in CO₂ relativ gut löslich.

E. Stahl /14/

Tabelle 5.1.3.: In CO₂ gut lösliche Alkaloide

Arecolin	Tropanol
Chinin	Atropin
Coniin	Scopolamin
Nikotin	Narkotin
Papaverin	

Eine Extraktion der Alkaloide aus dem Drogenmaterial ist nur in den wenigsten Fällen möglich. E. Stahl /14/ untersuchte die Löslichkeit von Alkaloidsalzen und fand, dass sich diese kaum extrahieren lassen. Auch ein Alkalisieren der pflanzlichen Drogen mit Ammoniaklösung brachte keinen Erfolg. Es muss also angenommen werden, dass das freie Alkaloid mit dem CO₂ zu Carbonat reagiert und dieses dann nicht mehr in CO₂ löslich ist. Hier müssen also neue Wege für einen Aufschluss gefunden werden.

Ein neuer eigener Vorschlag wäre, dass man in der Extraktion dem Lösungsmittel alkalisierende Substanzen zufügt, z.B. ein Lösungsmittel: CO₂ mit 10 % NH₃ oder Methylamin.

5.1.4. Das spezifische Volumen des aufbereiteten Einsatzmediums /13/

Da Hochdruckapparate sehr teuer sind, wird man versuchen, das spezifische Volumen so klein als möglich zu erreichen. Bei Extraktionsproblemen, wie bei der Entcoffeinierung von Rohkaffee ist die Korngröße durch die Bohnen vorgegeben und da die Bohnen zur Extraktion nicht zerstört werden dürfen, ist kein Einfluss auf das spezifische Volumen möglich. Bei Materialien, die nach der Extraktion verworfen werden, kann man durch Mahlen oder Pelletieren das spezifische Volumen verändern. Bei der Extraktion von Riechstoffen aus Blüten hat das Mahlen zwar keinen Einfluss auf den Extraktionsverlauf, wohl aber auf das spezifische Volumen. Bei Hopfen, wo das spezifische Volumen extrem groß ist, ist auch ein Mahlen der Blüten nicht ausreichend. Bei derartigen Stoffen setzt man dann das pelletierte Pflanzenmaterial ein. Das Pelletieren hat weiters den Vorteil, dass man definierte Korngrößen hat und die Pellets aus aufgeschlossenem Zellenmaterial bestehen.

Tabelle 5.1.4.: Verschiedene spezifische Volumen von Einsatzprodukten

Raps (gemahlen mit Walzenstuhl)	0,0025 m ³ /kg
Ringelblumen (gemahlen)	0,0032 m ³ /kg
Arnika (gemahlen)	0,0044 m ³ /kg
Palmarosagras (roh)	0,0138 m ³ /kg
Vetiverwurzeln (gehechelt)	0,0077 m ³ /kg
Hopfen (Blüten fein gemahlen)	0,0105 m ³ /kg
Hopfenpellets (gemahlen)	0,0034 m ³ /kg
Kürbiskerne (gemahlen)	0,0023 m ³ /kg
Mariendistel (gemahlen)	0,0018 m ³ /kg
Chrysanthemen (gemahlen)	0,0033 m ³ /kg

5.1.5. Die Prozessführung

Letzter Punkt der vorgegebenen Daten ist die Prozessführung selbst. Diese wird durch die vorhin genannten Faktoren beeinflusst, wie Ernte, Klima, Lagerzeit, Brechen, Schälen, Zellstruktur, Einlagerungen, Wassergehalt, Ölgehalt, Korngrößenverteilung, Klumpenneigung, mechanische Festigkeit, Schalenanteil, spezifische Volumen usw., als auch von der Betriebsstruktur des naturstoffverarbeitenden Betriebes. Diese bestimmt, ob die Anlage Tag und Nacht im Schichtbetrieb gefahren wird. Die Betriebsstundenzahl kann auch durch den Rohstoff selbst bestimmt werden, wenn dieser saisonbedingt nur etwa 3 bis 5 Monate verfügbar ist (z.B. Hopfen), bei feinem Pulver oder Stoffen, die zur Klumpenbildung neigen, wird man sich meist für einen Rührkessel entscheiden.

Die gewünschte Produktionsrate bestimmt, ob man mit einem Extraktor das Auslangen findet oder ob man eine Kaskade baut. Eine voll kontinuierliche Gegenstrom-Extraktion gibt es derzeit nur für die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Z.B.: die Extraktion von Ethanol aus Fermentationslösungen. /56/

5.2. Thermische Zustände

Der Einfluss von Druck und Temperatur auf das Phasengleichgewicht ist in der Hochdruckextraktion um ein Vielfaches höher als bei der konventionellen Extraktion. Dies gilt besonders für die Beladung des Lösungsmittels mit Extrakt. Während bei Normaldruckextraktionen Lösungsmittel und extrahierter Wertstoff meist vollkommen mischbar sind, gibt es in der Hochdruckextraktion Grenzen der Beladung, die stark von der Dichte des Lösungsmittels abhängig sind. Da die Beladung das Lösungsmittelverhältnis mitbestimmt, welches wiederum den Energieverbrauch beeinflusst, wird man versuchen, die Gleichgewichtsbeladung so hoch als möglich zu erreichen. Die genaue Kenntnis der Beladung von extrahierbaren Substanzen im Lösungsmittel ist daher für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von großer Bedeutung.

5.2.1. T-s-Diagramm von CO₂

Da alle Versuche mit CO₂ als Lösungsmittel durchgeführt werden, sollen die einzelnen Bereiche im T-s-Diagramm gezeigt werden /15/. Im T-s-Diagramm gibt es eindeutige Grenzen für

das feste, flüssige und gasförmige CO₂. Verfolgt man andererseits eine Isobare (z.B. 80 bar) vom flüssigen Bereich unter der kritischen Temperatur in den überkritischen Bereich durch Zuführung von Wärme, so ist dieser Übergang fließend.

Die kritischen Daten von CO₂ (L'Air Liquide)

T_c : 304,21 K

P_c : 73,825 bar

ρ_c : 464 kg/m³

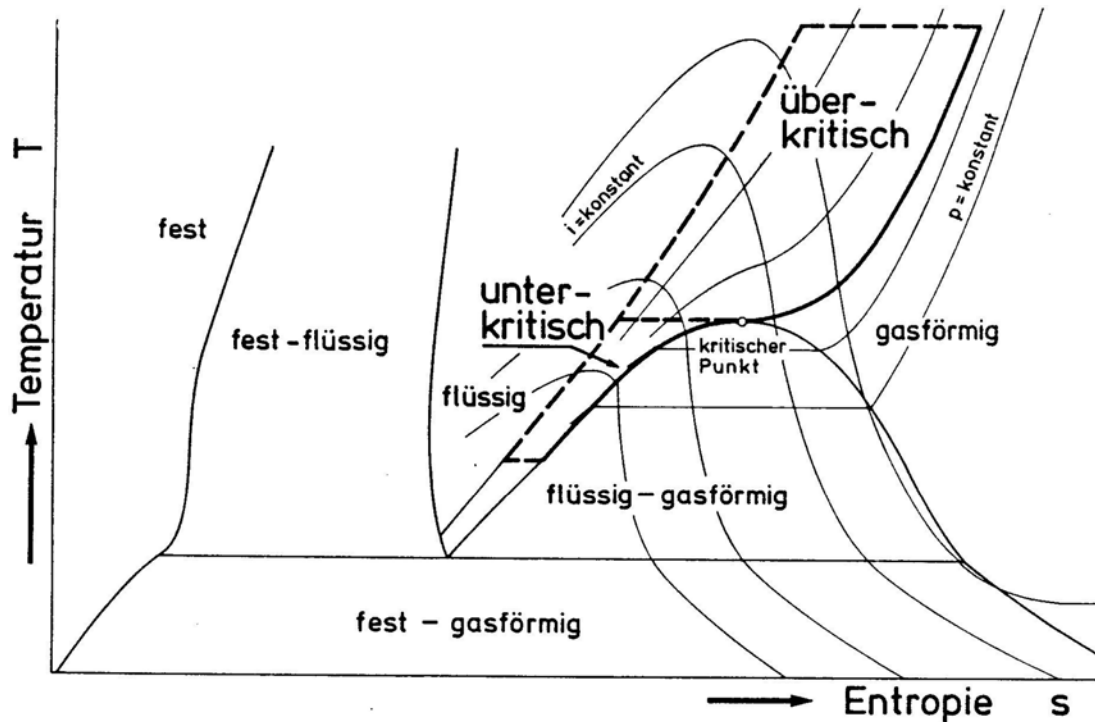


Abb. 5.2.1.: Betriebsbereich der Hochdruckextraktion

Besonders im Bereich des kritischen Punktes sind Änderungen der physikalischen Daten am stärksten ausgeprägt. So ändert sich die Dichte von 699,93 kg/m³ bei 80 bar und 30°C auf 281,32 kg/m³ bei 80 bar und 40°C. Auch die Zähigkeiten und die Diffusionskoeffizienten im überkritischen Bereich von CO₂ liegen zwischen den Werten des Gases und den einer Flüssigkeit.

5.2.2. Lösungsmittleigenschaften von CO₂ /16/

CO₂ zählt zu den eher unpolaren Lösungsmitteln. Wie schon vorhin erwähnt, sind die Eigenschaften des Lösungsmittels stark von der Dichte und von der Temperatur abhängig. Als allgemeine Regel für das Lösungsvermögen von überkritischem CO₂ gilt, dass dieses bei konstanter Temperatur mit steigender Dichte größer wird. Bei konstanter Dichte steigt die Lösungsfähigkeit mit der Temperatur. Sinkt der Druck im Extremfall auf Normaldruck und die Dichte auf Werte eines idealen Gases, so können Substanzen nur in der Höhe ihres Dampfdruckes gelöst werden. Dieser Vorgang ist eher mit einer Wasserdampfdestillation zu vergleichen als mit einer Extraktion. Flüssiges CO₂, welches zwischen -55°C und 31°C existiert, kann, so lange es unter entsprechendem Druck gehalten wird, verwendet werden wie jedes gewöhnliche flüssige Lösungsmittel. Flüssiges CO₂ ist mit allen übrigen unpolaren Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar /17/. Eine Extraktion mit flüssigem CO₂ kann daher auch mit anderen Extraktionen verglichen werden. Die Trennung des CO₂ von gelösten Substanzen geschieht durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Wie in 5.2.1. erwähnt, gibt es zwischen dem Gebiet des flüssigen und des überkritischen CO₂ einerseits und zwischen dem überkritischen und dem gasförmigen andererseits keine eindeutige Phasengrenze. Damit ändern sich auch die thermodynamischen Zustände kontinuierlich und ohne sprunghaften Übergang. Wird nun bei einem Extraktionsprozess mit flüssigem CO₂ die Temperatur und der Druck über die kritischen Bedingungen gesteigert, so vollzieht sich dieser Vorgang ohne sprunghafte Änderung thermodynamischer Daten. Das gleiche gilt für den gasförmigen Bereich. Wird ein ideales Gas komprimiert, so verliert es bei etwa 20 bar seine idealen Eigenschaften. Die Löslichkeit von Substanzen wird dann höher als es dem Dampfdruck entsprechen würde. Es ist auch möglich, dass sich durch Kühlen des komprimierten Gases und durch Erwärmen der Flüssigkeit die gleichen thermodynamischen Zustände im überkritischen Bereich erreicht werden, ohne das Zweiphasengebiet zu berühren. Im überkritischen Zustand ist daher ein kontinuierlicher Übergang von der Extraktion zur Destillation möglich. Dies hat auch dazu geführt, dass in der Literatur der Begriff Dextraktion geprägt wurde, ein Mischwort aus Destillation und Extraktion. Die thermodynamischen Untersuchungen sollen zeigen, bei welchem Zustand die maximale Beladung für den Extraktionszustand auftritt und bei welchem die minimale Beladung für den Abscheideschritt erreicht wird unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit.

5.2.3. Messmethoden für das Löslichkeitsverhalten von CO₂

Die Messmethoden für das Phasengleichgewicht können grob in zwei Gruppen eingeteilt werden /18, 20/.

- a) Dynamische Verfahren
- b) Statische Verfahren

Ad a):

Beim dynamischen Verfahren können die Zustände Druck und Temperatur unabhängig voneinander vorgegeben werden. Bei diesem Verfahren vollzieht sich die Gleichgewichtseinstellung beim Durchströmen der zu untersuchenden Substanz. Diese muss dann in gut verfügbarer Form angeboten werden (eventuell fein verteilt auf einem Trägermaterial), damit das Gleichgewicht möglichst schnell erreicht werden kann. Die Höhe der zulässigen Durchflussgeschwindigkeit muss durch Vorversuche bestimmt werden. Das maximal beladene Gas wird in einer Drossel entspannt, wobei sich die Substanz vom Gas trennt. Bei kleinen Extraktionsvolumina macht das Konstanthalten des Druckes Probleme. Weiters können Effekte, wie Aufschwimmen und Entrainment zu falschen Ergebnissen führen. Besondere Sorgfalt muss auf die vollständige Abscheidung der gelösten Substanz gelegt werden. Bei schwer flüchtigen Substanzen, wie den pflanzlichen Ölen, treten normalerweise keine Schwierigkeiten auf. Bei ätherischen Ölen und besonders bei leicht flüchtigen Aromakomponenten können durch die Restlöslichkeit Substanzmengen mit ausgetragen werden. Diese müssen dann in Kühlfallen oder an Aktivkohle gebunden werden. Im Allgemeinen können leicht flüchtige Substanzen mit dynamischen Verfahren nicht untersucht werden.

Ad b): /59/

Die statischen Verfahren arbeiten entweder nach dem synthetischen oder analytischen Prinzip. Bei der synthetischen Methode wird eine bestimmte vorgegebene Zusammensetzung in den Autoklaven eingewogen, dann wird Druck und Temperatur so lange variiert, bis ein Übergang vom Einphasen- ins Zweiphasengebiet oder umgekehrt sichtbar wird. Die hiermit gewonnenen Daten ergeben einen Punkt auf der Löslichkeitsfläche. Dieses Verfahren hat zahlreiche Nachteile. Es können nur binäre Mischungen vermessen werden. Bei konstantem Zellvolu-

men ändert sich bei jeder Druckänderung auch die Temperatur. Die Bestimmung des Übergangs wird von subjektiven Faktoren beeinflusst.

Bei der analytischen Methode werden nach Einstellung des Gleichgewichts bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur aus beiden Phasen Proben entnommen. Damit bei der Probenentnahme der Druckabfall vernachlässigbar klein ist, und der Gleichgewichtszustand nicht zu stark gestört wird, muss entweder die Probenmenge sehr klein sein oder das Autoklavenvolumen sehr groß. Da das Autoklavenvolumen der Versuchsanlage 10 l beträgt, und der Druckabfall bei der Probenentnahme äußerst gering war, wurde diese Methode zur Gleichgewichtsmessung herangezogen.

5.2.4. Adaptierung der Versuchsanlage zum Messen von Gleichgewichten

Zur Messung des Phasengleichgewichtes wurde das statische Verfahren mit analytischer Auswertung gewählt. Dazu mussten an der Versuchsanlage einige Veränderungen vorgenommen werden.

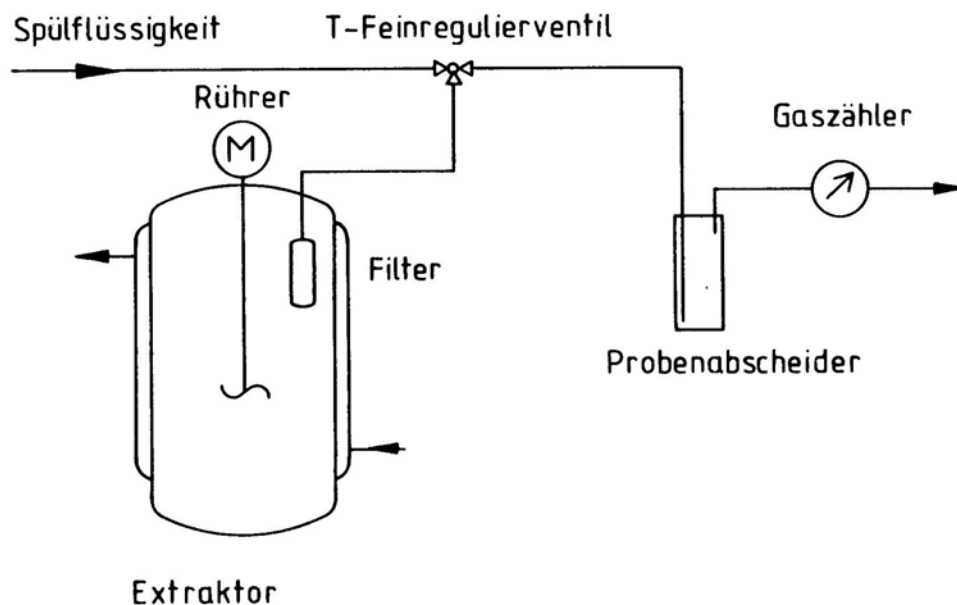


Abb.: 5.2.2: Schematische Darstellung der Apparatur zum Messen von Phasengleichgewichten

Im Deckel des Extraktors ist ein weiterer R 3/8“ - Flansch angebracht, durch den eine Kapillare geführt ist, die etwa 20 cm in den Extraktor reicht. Am unteren Ende ist die Kapillare mit einem HPLC-Filter (maximale Porengröße 2 μm) versehen. 20 mm oberhalb des Extraktors schließt an die Kapillare ein T-Feinregulierventil an, in dem das verflüssigte oder überkritische Gas entspannt wird. Das entspannte Gas strömt dann zusammen mit dem abgeschiedenen Extrakt in einen Probenabscheider, der aus Glas ist und je nach untersuchtem System 20 bis 100 ml fasst. Nach dem Probenabscheider strömt das möglichst extraktfreie Gas durch einen Gaszähler, der die durchgesetzte Gasmenge bei Normalbedingungen misst.

Da sich sofort nach der Entspannung Extrakt abscheidet, bleibt ein Teil des Extraktes im Regulierventil und in der Kapillare zurück. Das Ventil und die Kapillare sind daher so ausgeführt, dass nach der Probenentnahme mit Spülflüssigkeit die extraktberührenden Teile ausgewaschen werden können. Die Spülflüssigkeit muss mit dem Extrakt vollkommen mischbar sein. Auch der Probenabscheider wird zu zwei Drittel mit Spülflüssigkeit gefüllt, um eine bessere Abscheidung aus dem Gasstrom zu erzielen. Als Spülflüssigkeit wird im allgemeinen Dichlormethan oder Pentan verwendet. Die abgenommene Gasmenge bei Normalbedingungen liegt bei 20 l. Dieser Wert hat sich besonders bei der Gleichgewichtsmessung von pflanzlichen Ölen als optimal herausgestellt.

Ist dennoch besonders bei höheren Drücken ein Druckabfall im Extraktor festzustellen, so wird der Druck über eine Bypass-Regelung konstant gehalten. Die Pumpe fördert eine möglichst kleine Menge CO_2 über den Bypass im Kreislauf, wobei im Druckstutzen der gleiche Druck wie im Extraktor eingestellt ist. Sinkt der Druck im Extraktor, so kann durch ein Rückschlagventil das CO_2 nur in Richtung Extraktor nachfließen.

Das gesamte Extrakt liegt nun im Probenabscheider in gelöster Form vor. Die Konzentration des Extraktors in der Spülflüssigkeit kann analytisch bestimmt werden. Da die Bestimmung von pflanzlichen Ölen in leicht flüchtigen Lösungsmitteln mittels HPLC und gravimetrisch etwa gleich genau ist, wurde die direkte gravimetrische Bestimmung verwendet.

5.2.5. Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen

Von den gemessenen Gleichgewichtssystemen werden die Systeme Rapsöl-CO₂ und Arnika-Extrakt-CO₂ näher dargestellt.

Tabelle 5.2.1.: Gleichgewichtswerte Rapsöl – CO₂

lfd. Nr.	Druck (bar)	Temperatur (K)	Dichte (kg/m ³)	Beladung (Gew%) kg/kg.10 ⁻²
1	275	294,4	969,861	0,590
2	257	292,9	967,347	0,582
3	248	292,9	963,567	0,586
4	252	293,0	951,430	0,520
5	215	292,8	947,016	0,481
6	205	293,0	940,663	0,510
7	200	293,0	937,819	0,509
8	150	292,5	907,469	0,301
9	142	293,0	898,539	0,298
10	132	193,0	890,110	0,229
11	105	292,6	865,890	0,192
12	102	292,8	861,060	0,154
13	98	292,7	857,940	0,140
14	97	293,0	853,500	0,153
15	220	313,7	854,974	0,377
16	175	314,0	809,207	0,246
17	168	314,2	800,547	0,184
18	210	317,0	829,461	0,250
19	185	316,5	805,960	0,217
20	160	316,3	773,893	0,143
21	147	315,3	759,668	0,114
22	145	315,2	756,805	0,089

23	138	315,4	741,252	0,056
24	110	315,4	649,852	0,012
25	110	315,4	649,852	0,014
26	110	315,4	649,852	0,014
27	270	314,8	885,998	0,665
28	234	315,7	856,619	0,508
29	220	315,0	848,589	0,345
30	268	332,0	809,295	0,684
31	265	332,5	804,342	0,553
32	258	332,5	797,892	0,508
33	252	332,5	792,118	0,463
34	248	232,8	786,660	0,435
35	226	332,7	762,820	0,254
36	222	332,9	761,755	0,246
37	202	332,5	731,443	0,209
38	200	332,9	725,645	0,134
39	198	232,9	722,649	0,028
40	195	332,9	717,710	0,117
41	155	332,3	630,996	0,016
42	155	332,6	628,178	0,013
43	155	332,8	626,295	0,015
44	155	332,8	626,295	0,016

Wie schon mehrmals erwähnt, ist die Beladung sehr stark von der Dichte des komprimierten CO₂ abhängig. In Abb. 5.2.3. ist die Dichte des Gases über die Konzentration des Rapsöls in CO₂ im doppellogarithmischen Maßstab dargelegt. Auf ähnliche Weise wurde auch das System Arnikaextrakt-CO₂ vermessen. Die Arnikaextraktion ist ein Beispiel für die Totalextraktion. Man versucht, einen möglichst vollständigen Auszug der wertvollen Inhaltsstoffe zu erhalten. Da bei der Totalextraktion eine Vielzahl von verschiedensten Substanzen extrahiert wird, ist es äußerst schwierig, ein objektives Maß für die Beladung zu finden.

Weiters haben die verschiedenen Stoffe verschiedene Löslichkeiten in CO₂, so dass am Anfang andere Substanzen extrahiert werden wie am Ende. Sehr oft wird eine Leitsubstanz herausgenommen, die für die Gleichgewichtsmessungen herangezogen wird. Bei Hopfen sind das die Alphasäuren. Für Arnika gibt es weder eine schnelle Analytik, noch eine Leitsubstanz. Trotzdem soll gezeigt werden, dass auch bei komplizierteren Systemen Aussagen über die Beladung gemacht werden können. Natürlich kann man von derartigen Versuchen keine hohe Reproduzierbarkeit erwarten.

Tabelle 5.2.2.: Gleichgewichtswerte von Arnikaextrakt-CO₂

lfd. Nr.	Druck (bar)	Temperatur (K)	Dichte (kg/m³)	Beladung (Gew%) kg/kg.10⁻²
1	240	292,6	960,148	0,248
2	232	292,6	956,628	0,269
3	220	292,5	950,929	0,246
4	138	292,8	896,364	0,229
5	130	292,7	890,088	0,217
6	125	292,8	884,984	0,206
7	120	292,4	882,698	0,208
8	115	292,6	877,182	0,216
9	285	308,5	920,281	0,268
10	260	309,4	914,889	0,256
11	280	315,0	891,401	0,295
12	280	316,2	886,486	0,276
13	280	316,6	886,842	0,274
14	265	316,3	876,381	0,225
15	260	315,9	874,720	0,304
16	250	316,0	867,274	0,334
17	220	314,0	853,016	0,271
18	215	314,0	849,305	0,246
19	210	314,0	844,957	0,234

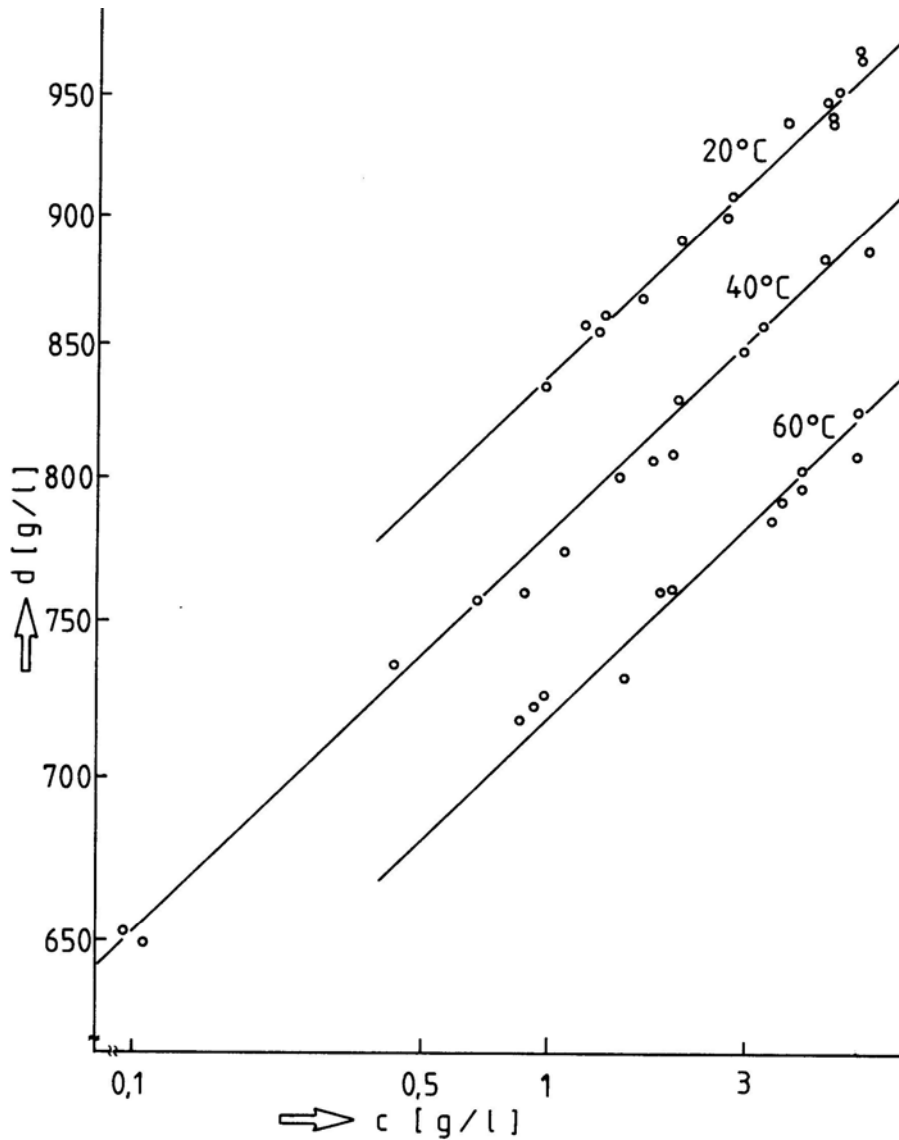


Abb. 5.2.3.: Beladung von Rapsöl in CO₂

In Abb. 5.2.3a ist nun die Dichte des Gases über die Konzentration des Arnika-Extraktes in CO₂ aufgetragen. Die Darstellung ist wieder im doppellogarithmischen Maßstab. Im Unterschied zum Rapsöl sind die Gleichgewichtsgeraden wesentlich steiler, während der Einfluss der Temperatur geringer ist. Alle Messpunkte liegen zwischen 0,2 und 0,33 Gew%. Die Werte geben jene Konzentrationen von Arnikaextrakt an, die am Anfang der Extraktion erreicht werden können. Die obere Grenze für die Temperatur ist mit 45°C vorgegeben, da bei höheren Temperaturen die Inhaltsstoffe des Extraktes verändert werden. Das Extrakt wird brauner und dunkler. Die Entscheidung, bei welchem Druck extrahiert wird, wird in diesem Fall nicht durch die maximale Beladung bestimmt, sondern durch die Qualität des Extraktes.

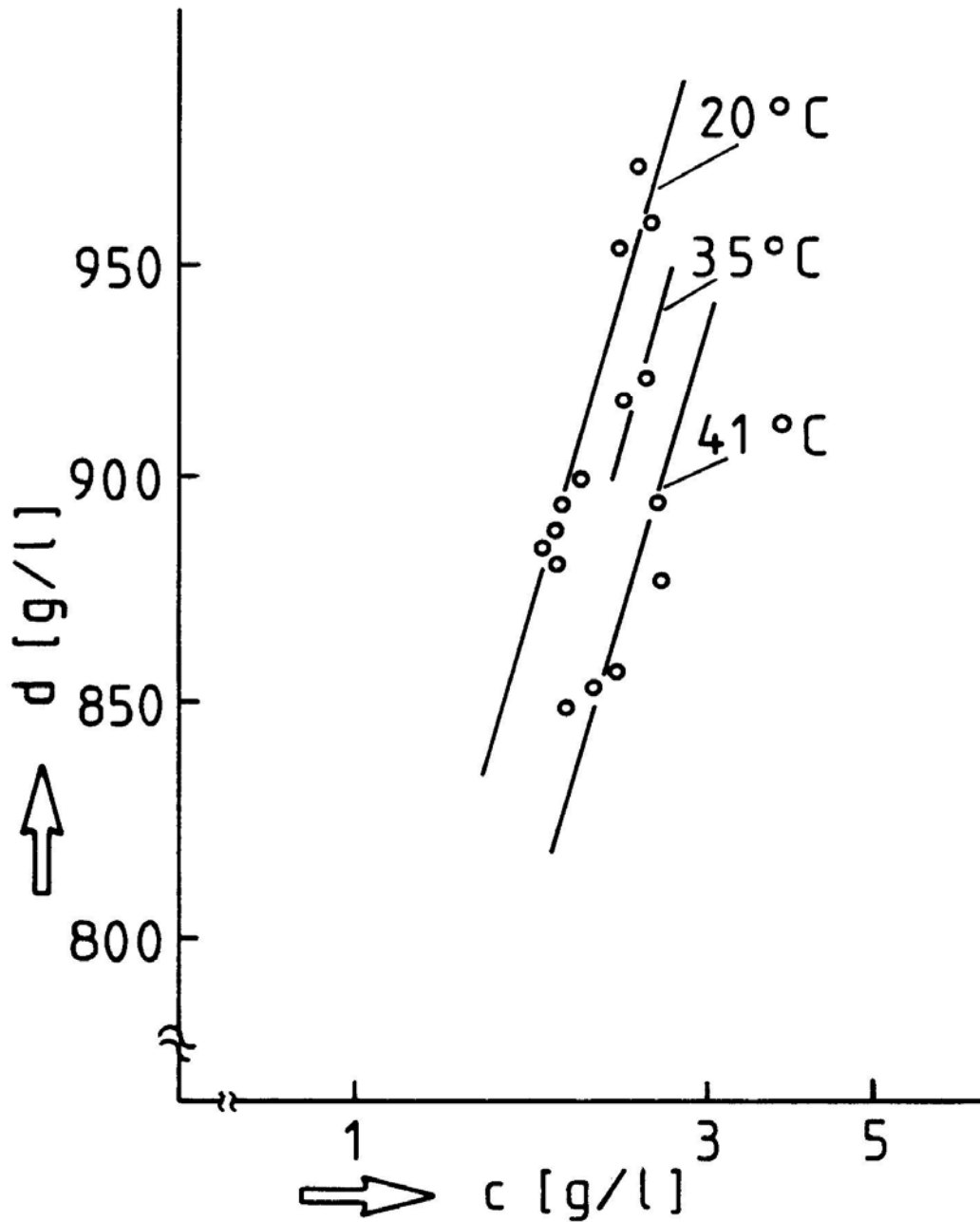


Abb. 5.2.3a: Beladung von Arnikaextrakt in CO_2

5.2.6. Neue Methoden der Gleichgewichtsmessung

Bei allen bisher besprochenen analytischen Phasengleichgewichtsmessungen wird die Beladung des Lösungsmittels sekundär analysiert. Das beladene Lösungsmittel wird auf Normalbedingungen entspannt, wobei das Gas in einem Gaszähler gemessen wird und das Extrakt mittels einer weiteren Analysenmethode zerlegt und/oder gemessen wird. Durch das Entspannen wird die Reproduzierbarkeit der Gleichgewichtsmessung reduziert. Es ist daher vielfach

versucht worden. „one-line-Verfahren“ zur Bestimmung des Phasengleichgewichtes zu entwickeln.

Hierzu gibt es drei Möglichkeiten:

- a) Die direkte Verbindung zwischen Hochdruckzelle und Gaschromatographen über ein geschlossenes Probenaufgabeventil /19/. Die Analysenmethode ist bis zum Detektor geschlossen, so dass keine Probenmengen verschleppt werden können. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass man nur Systeme vermessen kann, die mit dem Gaschromatographen analysierbar sind.
- b) Die Fluid-Chromatographie /49/. Dieses Verfahren ist eine Weiterentwicklung der HPLC und verwendet nicht ein organisches Lösungsmittel als Eluent, sondern ein überkritisches Gas oder Gasgemisch. Auch dieses System ist bis zum Detektor geschlossen, d.h., aufgegebene Probe und Eluent werden erst nach dem Detektor entspannt. Das erfordert auch, dass alle Apparate inklusive des Detektors für den hohen Druck ausgelegt sein müssen. Weiters ist die Auswahl an überkritischen Gasen, die als Eluent in Frage kommen, wesentlich kleiner als bei organischen Lösungsmitteln. Außerdem gibt es erst wenige Systeme, die mit der Fluid-Chromatographie untersucht werden können.
- c) Ein eigener Vorschlag verbindet die konventionelle HPLC mit einer dynamischen Hochdruck-Gleichgewichtsapparatur.

Abb. 5.2.4 zeigt das Fließschema dieses Vorschlages. Ein oder mehrere komprimierte Gase strömen über einen Mischer in den Extraktor. Der Lösungsmittelstrom muss so gesteuert werden, dass man im Extraktor möglichst nahe an das Gleichgewicht herankommt. Das beladene Lösungsmittel strömt dann durch ein HPLC-Probenaufgabeventil zu einer Druckregelstation, in welcher der Gleichgewichtsdruck eingestellt wird.

Wird das Probenaufgabeventil umgeschaltet, so strömt die Probe mit dem Eluenten in die Trennsäule. Damit es zu keiner Zweiphasenstörung kommt, d.h. dass sich Gas und Eluenten trennen, muss nach dem Detektor ein Gegendruck aufgebracht werden. Der Gegendruck muss dabei immer so groß sein, dass das Gas im gesamten Analysenbereich vollständig gelöst bleibt.

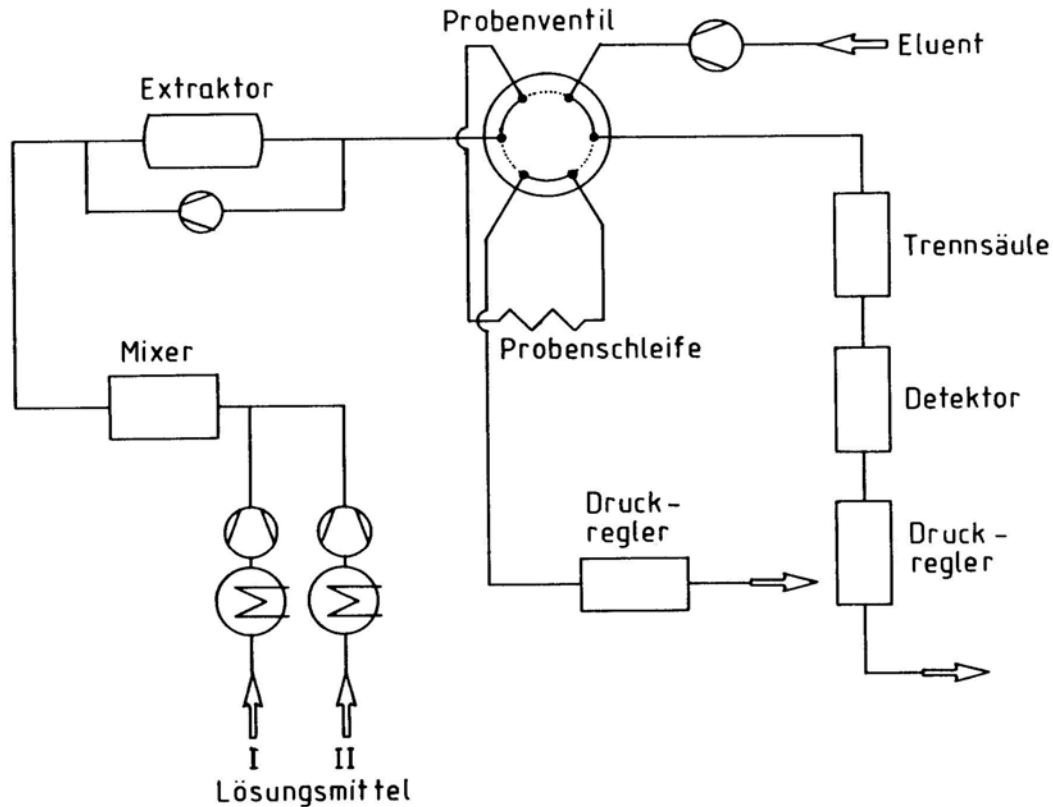


Abb. 5.2.4.: Hochdruckgleichgewichtsapparatur in Verbindung mit HPLC

5.2.7. Rechnerische Behandlung von Phasengleichgewichten

Auf Grund der recht aufwendigen Bestimmung des Phasengleichgewichtes bei hohen Drücken wären zuverlässige rechnerische Methoden für die Auslegung von HDE-Verfahren von großer Bedeutung. Ausgehend von den Zustandsgleichungen für Normaldrücke haben sich für die HDE drei Gleichungssysteme bewährt.

- Empirische Zustandsgleichungen
- Halbempirische Zustandsgleichungen
- Ableitungen vom Assoziationsgesetz und/oder von den Entropien.

5.2.7.1. Empirische Zustandsgleichungen /20/

Empirische Zustandsgleichungen sind meist Weiterentwicklungen der Virialgleichung. Zur Beschreibung des gesamten PVT-Verhaltens einschließlich des Zweiphasengebietes werden zahlreiche anpassbare Parameter benötigt. Wenn genügend experimentelle Daten vorhanden sind, um die zahlreichen Parameter auszugleichen, kann die Beschreibung des Temperatur- und Druckbereiches ausreichend genau erfolgen. Weiter muss berücksichtigt werden, dass bei Mischungen für jede Konstante Mischungsregeln benötigt werden, die in vielen Fällen aus der Erfahrung geschätzt werden müssen. Dies führt öfters zu schlechten Ergebnissen bei hohem mathematischen Aufwand. Die bekanntesten empirischen Zustandsgleichungen sind: Die Benedict-Webb-Rubin (BWR)-Gleichung mit 8 Parametern. Sie gestattet eine zuverlässige Berechnung der PVT-Daten von unpolaren Gasen und Flüssigkeiten bis zu einem Bereich von etwa $1,8 \rho_c$.

Die Starling- und Han-Gleichung: Sie weist eine hohe Zahl von Konstanten auf und kann auch auf höhere Dichten erweitert werden.

Die Bender-Gleichung: Sie ist bereits auf 20 Konstanten erweitert und kann auf Grund ihrer aufwendigen Parameter-Entwicklung nur für Sauerstoff, Argon, Stickstoff und einige leichte Kohlenwasserstoffe angewendet werden.

5.2.7.2. Halbempirische Zustandsgleichungen /20/

Zur weiterführenden Extrapolation von wenigen experimentellen Daten werden meist halbempirische Zustandsgleichungen mit wenig Konstanten benutzt. Durch den wesentlich niedrigeren Aufwand zur Bestimmung der Konstanten sind diese Gleichungen in der Praxis sehr beliebt. Diese einfache Handhabung gegenüber den vollempirischen Gleichungen hat dazu geführt, dass in den letzten Jahren zahlreiche halbempirische Zustandsgleichungen entwickelt und veröffentlicht wurden. Die meisten von ihnen sind Modifikationen der über hundert Jahre alten Gleichung von Van der Waals. Bei den Modifikationen wird angenommen, dass sich der Kompressibilitätsfaktor aus zwei Termen zusammensetzt. Der erste Term z^{HS} berücksichtigt das Eigenvolumen der Moleküle (d.h. die abstoßenden Kräfte), und der zweite Term z^{att} berücksichtigt die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Bei vielen Gleichungsansätzen wurde nur der anziehende Term des Kompressibilitätsfaktors gegenüber Van-

der-Waals-Gleichung geändert. Eine der erfolgreichsten Modifikationen dieser Gleichung ist jene von Redlich und Kwong /21/.

Von dieser Redlich/Kwong-Gleichung gibt es wieder zahlreiche Modifikationen. Die verbreitetste von ihnen ist die Soave-Gleichung /22/, bei der die Temperaturabhängigkeit der Konstanten a der Redlich/Kwong-Gleichung durch eine empirische Funktion der reduzierten Temperatur und des azentrischen Faktors dargestellt wird. Die empirische Funktion wurde aus Dampfdruckdaten von leichten Kohlenwasserstoffen ermittelt, für die diese Gleichung eine gute Anpassung gibt.

Die meisten Zustandsgleichungen versagen bei einer Berechnung stark polarer Systeme. Hierzu wurde unter Berücksichtigung der chemischen Theorie, d.h. der Bildung von Assoziationen die erweiterte PHCT-Gleichung entwickelt. Die Berechnung des Ethanol-Wasser-Systems /20/ zeigt bis etwa 100 bar und 300°C eine gute Anpassung an die experimentellen Werte. Eine neuere Variante, die speziell das Verhalten im kritischen und überkritischen Bereich sehr gut beschreibt ist die Gleichung von Peng und Robinson /23/. Da diese Gleichung sehr oft zur Beschreibung von Phasengleichgewichten bei hohen Drücken verwendet wird, soll sie näher erörtert werden.

Die Gleichung hat die Form

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b)}$$

Die aufgelöste Form ergibt

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 3B^2 - 2B) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

wobei

$$A = \frac{a \cdot p}{R^2 \cdot T^2}$$

$$B = \frac{b \cdot p}{R \cdot T}$$

$$Z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T}$$

Die Parameter werden wieder aus den kritischen Daten ermittelt.

$$a \cdot (T) = a \cdot (T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega)$$

$$b \cdot (T) = b \cdot (T_c)$$

$$a \cdot (T_c) = 0,45724 \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c^2}$$

$$b \cdot (T_c) = 0,07780 \frac{R \cdot T_c}{p_c}$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa(1 - T_r^{1/2})$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992\omega^2$$

Der azentrische Faktor wird aus dem Diagramm /23/ entnommen.

Als Mischungsregeln gelten:

$$a = \sum x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}$$

$$b = \sum x_i \cdot b_i$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \cdot a_i^{1/2} \cdot a_j^{1/2}$$

wobei δ_{ij} der empirische binäre Faktor ist, der durch Ausgleichen von experimentellen Daten ermittelt werden muss.

Verzeichnis der Formelzeichen:

- a Anziehungsparameter
- b Van-der-Waals Kovolumen
- p Druck
- R Gaskonstante
- T absolute Temperatur

V	Molvolumen
v	molares Volumen
x, y	Molenbrüche
Z	Kompressibilitätsfaktor

Verzeichnis der Indices:

c	kritischer Zustand
i, j	Anzahl der Komponenten
n	Gesamtzahl der Komponenten
r	reduzierter Zustand

Griechische Buchstaben:

α	Skalingfaktor
δ	binärer experimenteller Parameter
κ	charakteristischer Faktor
ω	azentrischer Faktor

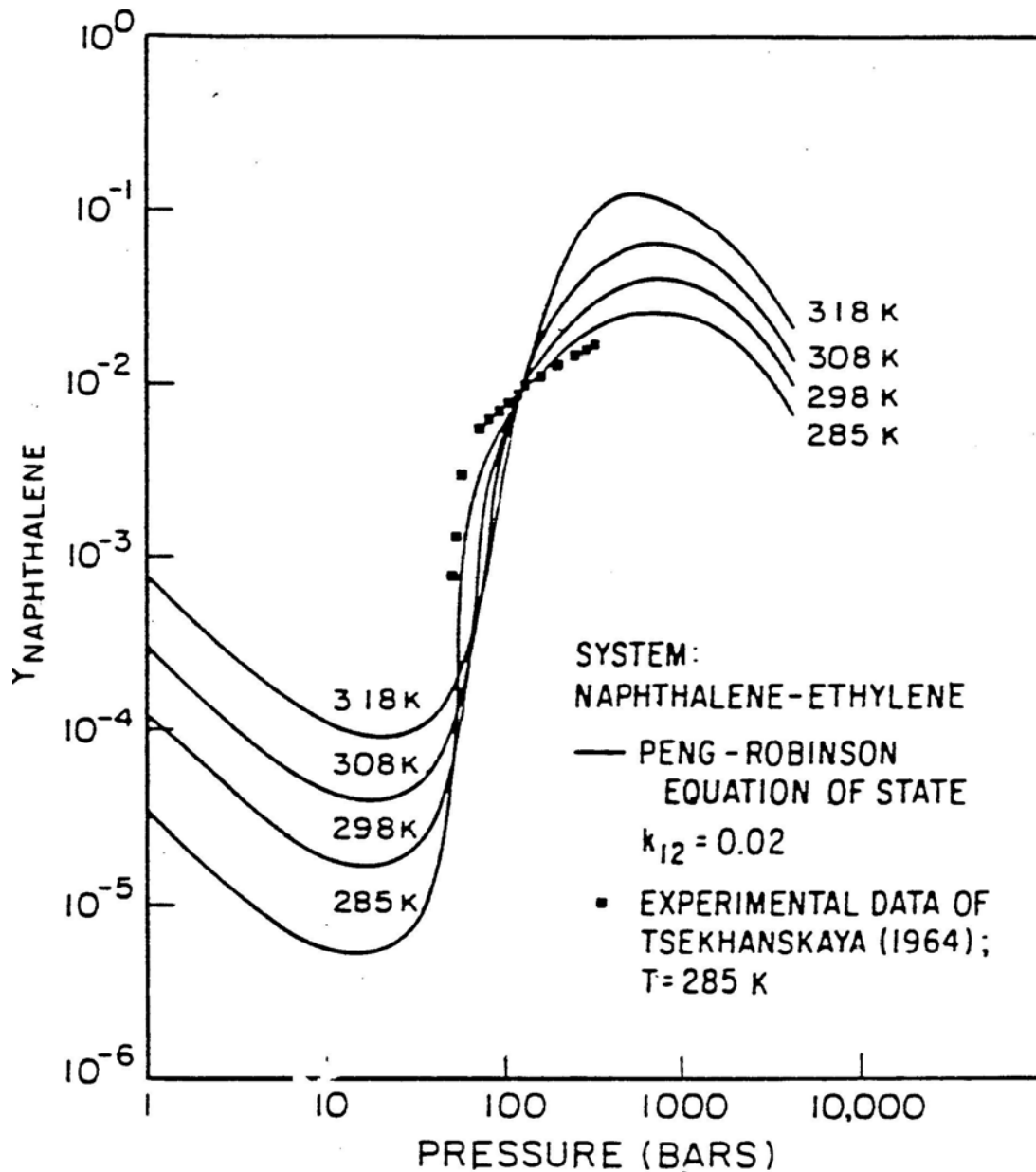


Abb. 5.2.5.: Vergleich experimenteller und gerechneter Beladungen von Naphtalin in Ethylen nach Peng-Robinson

Abb. 5.2.5. zeigt nun die experimentellen und gerechneten Kurven einer Lösung von Naphtalin in Ethylen. Dabei ist der Molenbruch von Naphtalin in der Gasphase über dem Druck im doppellogarithmischen Maßstab dargestellt. Obwohl dieses Beispiel keine praktische Bedeutung hat, so zeigt es doch sehr deutlich die einzelnen Sektionen des Löslichkeitsverhaltens über den Druck. Im ersten Teil, der bis etwa 20 bar reicht, sinkt der Molenbruch linear mit dem Druck ab. Diese Geraden sind mit denen eines idealen Gases identisch. Bei weiterem

Druckanstieg verlässt die Kurve das ideale Gasgesetz und steigt wieder an. In diesem Bereich wird auch das Minimum der Beladung erreicht. Bei weiterem Druckanstieg steigt die Beladung sehr stark an, bis sie das Maximum erreicht, welches bei etwa 800 bis 1000 bar liegt. Der Bereich zwischen Minimum und Maximum ist der Betriebsbereich der HDE. Im letzten Bereich sinkt die Beladung wieder. Die Abb. 5.2.5. zeigt weiters den weiten Einsatzbereich der Peng/Robinson-Gleichung in bezug auf den Druck.

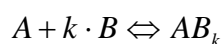
Trotz der geringen Parameterzahl von halbempirischen Zustandsgleichungen, wie bei der Peng/Robinson-Gleichung, ist der rechnerische Aufwand für Mischphasen erheblich. Dieser Aufwand steigt mit jeder weiteren Komponente an, so dass sie praktisch auf ein binäres System beschränkt ist. Weiters muss man wichtige thermodynamische Daten der gelösten Substanz kennen, wie z.B. die kritischen Daten und den azentrischen Faktor. Dies führt dazu, dass die Gleichung meist bei gut bekannten Konstanten mit niedrigem Molekulargewicht angewendet wird (CO₂-Alkohol, CO₂-Aceton, CO₂-Hexan). Sie ist weniger geeignet für schlecht bekannte Substanzen, wie Naturstoffe mit höherem Molekulargewicht.

5.2.7.3. Ableitung aus dem Massenwirkungsgesetz

Sind von den gelösten Substanzen die Stoffdaten unbekannt, so können keine halbempirischen Zustandsgleichungen zur Beschreibung der Beladung herangezogen werden. In diesem Fall bedient man sich der Ableitungen des Assoziationsgesetzes und/oder den Entropiezuständen der Substanzen. Die bekannteste Ableitung, sie wurde zur Beschreibung der Beladung von Triglyceriden und Fettsäuren in CO₂ und C₂H₄ entwickelt, stammt von Josef Chrastil [24].

Eine Weiterentwicklung der Chrastil-Gleichung wurde von Yoshinori Adachi durchgeführt. Die Ableitung von Chrastil ist am einfachsten zu handhaben und soll zur Beschreibung der in der Versuchsanlage gemessenen Rapsölgleichgewichte herangezogen werden.

Ausgehend vom Assoziationsgesetz nimmt man an, dass ein Molekül der gelösten Substanz A und k Moleküle des Gases B mit einem Molekül des Komplexes AB_k im Gleichgewicht stehen.



Die abgeleitete Gleichung lautet schließlich

$$c = d^k \exp(a/T + b)$$

wobei c die Konzentration der gelösten Substanz A im Gas ist (g/l).

d	Dichte des Gases (g/l)
a	$\Delta H/R$
b	$\ln(M_A + k \cdot M_B) + q - k \cdot \ln M_B$
k	Assoziationszahl
ΔH	Enthalpiedifferenz
M_A	Molekulargewicht der gelösten Substanz A
M_B	Molekulargewicht von Gas B
q	Konstante

Sind experimentelle Daten für ein Stoffsystem vorhanden, so können die Parameter k, a und b mittels eines Ausgleichsprogrammes bestimmt werden. Der Vorteil dieser Gleichung ist, dass man das Lösungsgleichgewicht einer Substanz beschreiben kann, ohne deren Stoffdaten zu kennen.

Um dies zu demonstrieren, wurden die in Tabelle 5.2.1. angeführten experimentellen Werte mittels eines Ausgleichsprogrammes zur Parameterrauffindung mit der Gleichung von Chrastil gefittet.

In Tabelle 5.2.3. sind die experimentellen Daten mit den gefitteten Daten verglichen.

Die gerechnete Kurve der Konzentration von Rapsöl in CO₂ ist in Abb. 5.2.6. dargestellt. Obwohl die experimentellen Werte mit einer einfachen Sekundärmessmethode ermittelt wurden, konnte eine relativ gute Darstellung des Gleichgewichtes mit der Chrastil-Gleichung erreicht werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ableitungen aus dem Massenwirkungsgesetz zwar in ihrem Druckbereich eingeschränkter sind als die halbempirischen Zustandsgleichungen, sie sind aber dafür auf beliebige Substanzen anwendbar. Dazu müssen weder die Substanzen noch deren Stoffdaten bekannt sein.

Tabelle 5.2.3.: Vergleich der eigenen experimentellen Gleichgewichtswerte mit gerechneten Werten nach Chrastil

Nr.	experimentelle Werte (g/l)	gerechnete Werte (g/l)	Fehler %
1	0,56380E+01	0,65343E+01	15,4
2	0,56470E+01	0,61991E+01	9,5
3	0,49520E+01	0,52575E+01	5,3
4	0,45630E+01	0,48824E+01	5,5
5	0,48030E+01	0,45111E+01	-5,0
6	0,47750E+01	0,43313E+01	-7,6
7	0,27330E+01	0,26879E+01	-0,8
8	0,26800E+01	0,24362E+01	-4,2
9	0,20470E+01	0,21461E+01	1,7
10	0,16650E+01	0,14471E+01	-3,7
11	0,13340E+01	0,13578E+01	0,4
12	0,12060E+01	0,12656E+01	1,0
13	0,13060E+01	0,12199E+01	-1,5
14	0,13200E+01	0,10516E+01	-4,8
15	0,32300E+01	0,38057E+01	9,9
16	0,19970E+01	0,18437E+01	-2,6
17	0,14800E+01	0,15953E+01	2,0
18	0,18840E+01	0,12976E+01	-10,1
19	0,17530E+01	0,19781E+01	3,9
20	0,11090E+01	0,11344E+01	0,4
21	0,87000E+00	0,84121E+00	-0,5
22	0,67800E+00	0,79563E+00	2,0
23	0,41900E+00	0,60770E+00	3,2
24	0,78000E-01	0,10353E+00	0,4
25	0,10600E+00	0,10353E+00	0,0
26	0,95000E-01	0,10750E+00	0,2
27	0,58930E+01	0,64954E+01	10,4

28	0,43580E+01	0,43162E+01	-0,7
29	0,29330E+01	0,36725E+01	12,7
30	0,44520E+01	0,40857E+01	-6,3
31	0,40580E+01	0,36664E+01	-6,7
32	0,36720E+01	0,33254E+01	-6,0
33	0,34250E+01	0,30710E+01	-6,1
34	0,19390E+01	0,20211E+01	1,4
35	0,18770E+01	0,20011E+01	2,1
36	0,15280E+01	0,11385E+01	-6,7
37	0,97800E+00	0,10452E+00	1,2
38	0,92500E+00	0,98512E+00	1,0
39	0,84400E+00	0,89830E+00	0,9

Die gefitteten Parameter sind:

k	$0,134493 \cdot 10^{+2}$
a	$-0,494898 \cdot 10^{+4}$
b	$0,192200 \cdot 10^{+2}$

Der durchschnittliche Fehler beträgt 4,2 %, der maximale Fehler 15,4%.

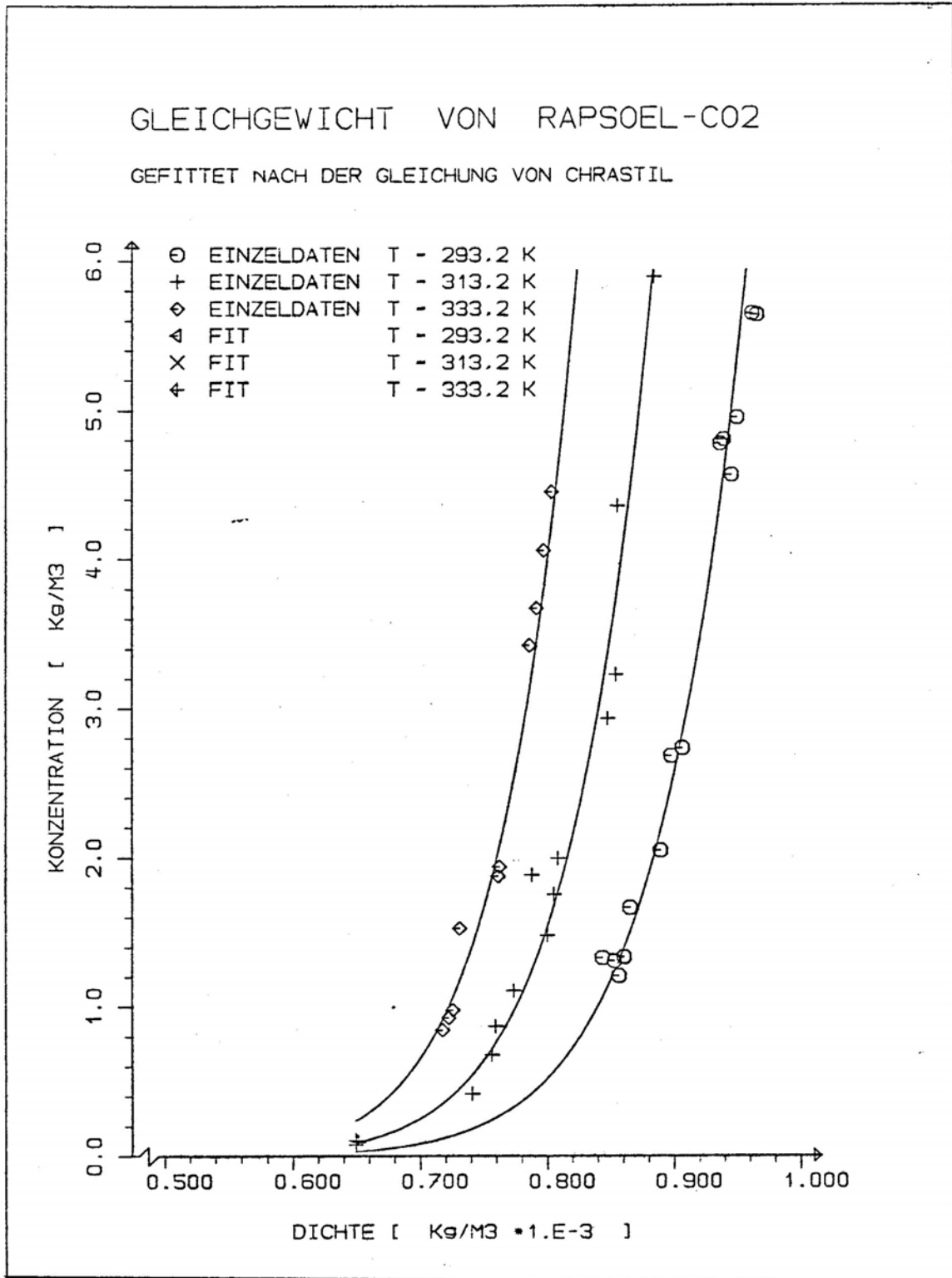


Abb. 5.2.6.: Experimentelle Gleichgewichtsmessungen und die gerechneten Gleichgewichtskurven nach Chrastil

5.3. Stoffaustausch

5.3.1. Bedeutung des Stoffaustausches für die HDE

Betrachtet man die Literatur über Auslegungskriterien von Hochdruckextraktionsanlagen, so wird für den spezifischen Lösungsmittelstrom eine Zahl angegeben, die entweder angenommen oder aus Pilotexperimenten ermittelt wurde. Diese Zahl gilt als einer der wichtigsten Parameter für jedes HDE-Verfahren und als wichtiger Teil des verfahrenstechnischen Know-how.

Das Lösungsmittelverhältnis ist jener Massenstrom von CO₂ pro eingesetzter Menge an Einsatzprodukt und pro Zeiteinheit.

Die Größe dieses Parameters ist je nach Verfahren sehr unterschiedlich und liegt in einem Bereich zwischen 5 kg CO₂/kg Einsatz · h und 80 kg CO₂/kg h.

Da bei einem Verfahren mit geschlossenem Lösungsmittelkreislauf jedes durchgesetzte Kilogramm CO₂ für seinen Kreisprozess in Abhängigkeit von den Zustandsänderungen eine definierte Menge an Energie verbraucht, ist der Energieverbrauch eines Verfahrens primär abhängig vom Lösungsmittelverhältnis.

Ziel dieser Stoffaustauschuntersuchungen ist es nun, jenen Lösungsmitteldurchsatz pro kg Einsatz und Zeiteinheit zu ermitteln, bei dem man die höchste Extraktionseffizienz erreicht, d.h. dass man nach dem Extraktor bei vorher ermittelten thermodynamischen Daten möglichst nahe an die maximale Beladung herankommt und diesen Zustand in möglichst kurzer Zeit erreicht. Die beiden Haupteinflussgrößen für den Stoffaustausch sind die Diffusion und die Hydrodynamik.

5.3.1.1. Beeinflussung des Stoffaustausches durch Diffusion

Betrachtet man wieder die beiden Bereiche einer Feststoffextraktion, die Auswaschzone und die Diffusionszone, so wird in beiden Teilen der Stoffaustausch stark durch die Diffusion beeinflusst. In der Auswaschzone, wo der extrahierte Stoff in unmittelbarem Kontakt mit dem Lösungsmittel steht, kann man den Diffusionsvorgang etwa mit jenem in einer Flüssig-Flüssig-Extraktion vergleichen. Als Beispiel sei die Rapsölextraktion angeführt, wo bei einer aufgeschlossenen Zelle ein Rapsöltröpfchen in direkten Kontakt mit dem Lösungsmittel CO₂

ist und das Rapsöl durch die Grenzschicht Öl-CO₂ in das Lösungsmittel übergeht. Kommt die Extraktion in die Diffusionszone, dann verschwindet der direkte Kontakt zwischen Öl und CO₂. Dieser Übergang ist je nach Einsatzstoff und in Abhängigkeit von der Hydrodynamik mehr oder minder kontinuierlich. Praktisch beginnt die Zelldiffusion sofort mit dem Eintritt des Lösungsmittels in den Extraktor. Am Beginn ist die Stoffaustauschgeschwindigkeit der Auswaschzone so dominant, dass die Diffusion durch die Zellmembranen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Bei einigen Extraktionsproblemen ist das Aufschließen der Zellen nicht möglich. Ein Beispiel hierfür ist die Kaffeeextraktion von Rohkaffee. Die Bohnen werden bekanntlich unzerstört eingesetzt und damit bleiben auch die Zellwände intakt. Der instationäre Extraktionsprozess wird dann von Beginn an durch die Diffusion kontrolliert. Die Diffusion von überkritischen Gasen in Feststoffen ist bisher noch kaum untersucht. Es gibt nur einige Messungen von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten /26, 27/.

In Übereinstimmung mit der kinetischen Gastheorie bleibt der Selbstdiffusionskoeffizient mal Dichte bis etwa 80 bar konstant.

Bei steigendem Druck sinkt dieser Faktor sehr rasch, so dass bei etwa 400 bar ein Verhältnis von $D_{11(400)}/D_{11(1)} \sim 4 \cdot 10^{-4}$ vorliegt. Für die wenigen binären Diffusionskoeffizienten D_{12} , die bisher gemessen wurden, ergaben sich ähnliche Verhältnisse für die Druck- und Dichteabhängigkeit, wie für den Selbstdiffusionskoeffizienten D_{11} von CO₂. Obwohl die resultierenden Diffusionskoeffizienten im Schnitt um zwei Zehnerpotenzen kleiner sind als die der Gase bei 1 bar, so liegen sie doch mehr als eineinhalb Zehnerpotenzen über den Werten von Flüssigkeiten. Durch die Löslichkeit des CO₂ in der extrahierbaren Substanz, z.B. Rapsöl, sinkt auch deren Zähigkeit, wobei der Diffusionskoeffizient steigt.

Diese Effekte dürften sich für die Stoffaustauschgeschwindigkeit in der HDE sehr vorteilhaft auswirken.

Tabelle 5.3.1.: Diffusionskoeffizienten von Flüssigkeiten und überkritischen Gasen /27, 28/

Diffundierender Stoff	Diffusionsmedium	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Diffusionskoeff. (m ² /s · 10 ⁹)
CO ₂	Wasser	1	20	1,77
Methanol	Wasser	1	20	1,28
Ethanol	Wasser	1	20	1,00
Phenol	Wasser	1	20	0,84
CO ₂	Ethanol	1	20	3,4
Benzol	CO ₂	128	35	13,7
Benzol	CO ₂	128	45	16,0
Benzol	CO ₂	128	50	18,8
Benzol	CO ₂	158	40	12,9
CO ₂	CO ₂	80	50	103,0
CO ₂	CO ₂	92,5	75	120
CO ₂	CO ₂	102	100	131,6

5.3.1.2. Hydrodynamik

Während die Stoffaustauschgeschwindigkeit im Inneren des Teilchens durch die Diffusion bestimmt wird, ist der äußere Stoffaustausch in erster Linie durch die Hydrodynamik beeinflusst. Auf Grund des großen Unterschiedes für die Diffusionskoeffizienten außen und innen liegt der Stoffaustauschwiderstand hauptsächlich im Inneren des Teilchens. Die Hydrodynamik wird besonders bei großen Anlagen immer wichtiger. Da Naturstoffe meist in einem Festbett extrahiert werden, ist es wichtig, über den gesamten Extraktorquerschnitt ein gleichmäßiges Strömungsprofil zu erreichen. Die Korngröße darf nicht zu klein gewählt werden, da es sonst zur Ausbildung von Lösungsmittelkanälen und zu Rückvermischungseffekten kommt. Außerdem könnte das Festbett in den Zustand einer Wirbelschicht gelangen. Diese Grenze der Kornfeinheit steht im Gegensatz zum Diffusionsweg. Die optimale Korngröße kann durch Strömungsmessungen über den Querschnitt ermittelt werden. Manche Produkte neigen zur Klumpenbildung, wobei es ebenfalls zur Ausbildung von Lösungsmittelkanälen kommt. Diese Effekte werden am besten durch Rühren des Extraktorsinhaltes verhindert.

5.3.2. Ergebnisse der Stoffaustauschversuche

Da die Feststoffextraktion ein instationärer Vorgang ist, wurden die Extraktausbeuten und Beladungen über die Zeit und entlang des Weges (Schütthöhe) vermessen. Zur Messung des Stoffaustausches wurde wieder die schon beschriebene 10 l-Versuchsanlage herangezogen und zu diesen Messungen adaptiert. In Abb. 5.3.1. ist das Fließschema der verwendeten Versuchsanlage gezeigt. Zur Messung der Beladung wurde der Probenabscheider am Ausgang zwischen Filter und Drosselventil angeschlossen. Es zeigte sich aber, dass der Messfehler bei der Probenabscheidung und der gravimetrischen Bestimmung der Beladung größer war als die Bestimmung der Beladung über die abgeschiedene Menge und die durchgesetzte CO₂-Masse.

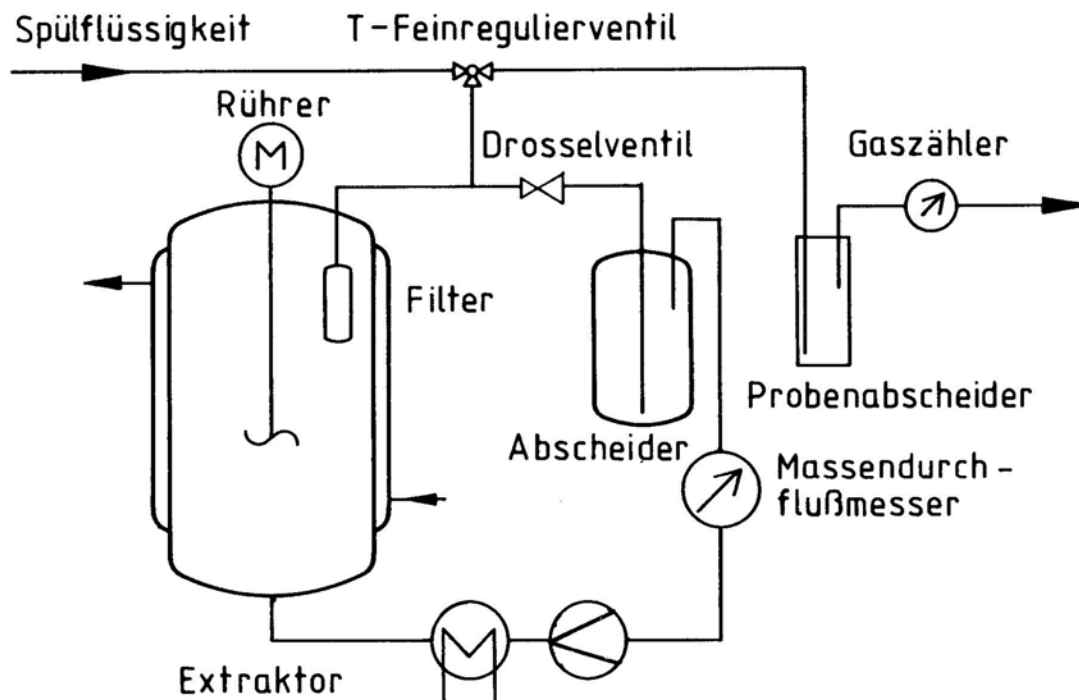


Abb. 5.3.1.: Fließschema der Versuchsanlage zur Stoffaustauschmessung

5.3.2.1. Einfluss des Rührens

Da der Extraktor auf Grund seines Verhältnisses von Länge zu Durchmesser sowohl als Festbettextraktor als auch als Rührkessel verwendet werden kann, wurden Festbettversuche und Rührversuche vorgenommen. Es gibt kaum Versuchsanlagen mit einer Rührvorrichtung,

daher sind auch keine Ergebnisse über den Einfluss des Rührens auf die Extraktionsgeschwindigkeit in der Literatur veröffentlicht.

Erst durch den Einsatz von magnetgekuppelten Drehrührvorrichtungen lassen sich Rührversuche im Hochdruckbereich problemlos durchführen. Als Beispiel für die HDE von Gesamtauszügen in einem gerührten System soll die Extraktion von Arnika und Ringelblumen dargestellt werden.

5.3.2.2. Extraktion von Ringelblumen

Die thermodynamischen Bedingungen im Extraktor sind mit 220 bar und 42°C festgelegt. Wie schon in 5.2.5. erwähnt, würde zwar bei höheren Drücken und Temperaturen die Beladung steigen, aber das Extrakt würde dunkler und unansehnlicher werden.

Da bei magnetgekuppelten Rührern auf Grund des vorgegebenen übertragbaren Drehmoments die Drehzahl nicht beliebig gesenkt werden kann, wurden die Versuche bei 250 und 500 U/min durchgeführt. Die ausgewählten Einzelversuche sollen im folgenden dargestellt werden.

Tabelle 5.3.2.: Ergebnisse der Ringelblumen-Extraktion

Extraktionsdruck: 220 bar

Extraktionstemperatur 42°C

a) $\dot{m} = 18 \text{ kg/h}$

n = 0 U/min

F = 1000 g

<u>M</u>	<u>E</u>
11,53	0,60
39,94	1,48
58,6	2,25
74,73	3,05
94,35	3,62
114,85	3,95
132,28	4,23
165,16	4,60
198,92	5,04

b) $\dot{m} = 18 \text{ kg/h}$

n = 250 U/min

F = 1000 g

<u>M</u>	<u>E</u>
7,65	0,05
18,30	1,07
62,72	3,83
80,53	4,31
116,08	4,85
151,92	5,16
212,34	5,57

c) $\dot{m} = 18 \text{ kg/h}$

n = 500 U/min

F = 1000 g

<u>M</u>	<u>E</u>
24,17	1,91
46,33	3,49
65,43	4,28
74,40	4,48
179,80	5,77
217,2	5,98

d) $\dot{m} = 18 \text{ kg/h}$

n = 500 U/min

F = 1000 g

<u>M</u>	<u>E</u>
15,74	0,65
36,07	2,45
52,08	3,26
92,34	4,47
128,16	5,01
208,86	5,63

e) $\dot{m} = 12 \text{ kg/h}$
 $n = 250 \text{ U/min}$
 $F = 1000 \text{ g}$

f) $\dot{m} = 12 \text{ kg/h}$
 $n = 500 \text{ U/min}$
 $F = 1000 \text{ g}$

M	E	M	E
13,36	1,54	13,76	0,75
31,43	2,82	24,51	2,32
45,39	3,59	33,73	3,12
57,76	4,17	46,38	3,85
83,93	4,93	49,02	4,57
109,10	5,33	93,23	4,96
148,24	5,66	119,76	5,35

\dot{m} spezifischer Lösungsmitteldurchsatz (kg CO₂/h)

n Rührerdrehzahl (U/min)

F Einsatzmenge (g)

M CO₂-Durchfluss total

E Extraktionsausbeute (Gew%)

Abb. 5.3.2. zeigt die Abhängigkeiten der Extraktionsausbeuten und Extraktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl und dem spezifischen Lösungsmitteldurchsatz. Bei Versuchen ohne Rühren geht die Extraktion eindeutig am langsamsten.

Die gerührten Versuche haben eines gemeinsam: Die Auswaschzone und die Diffusionszone sind weit stärker ausgeprägt als bei ungerührten Experimenten. Bei ungerührten Versuchen steigt die Extraktionsausbeute über die durchgesetzte CO₂-Menge in der Auswaschzone flacher an und die Übergangszone von der Auswaschzone zur Diffusion ist wesentlich breiter.

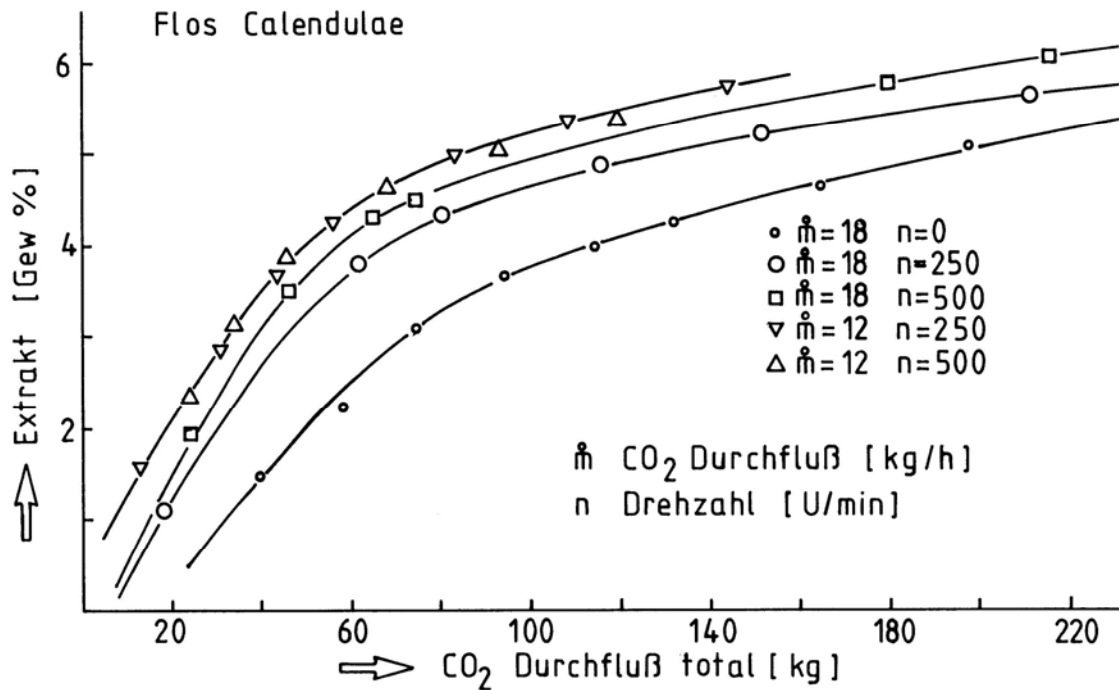


Abb. 5.3.2.: Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von der Rührerdrehzahl und dem spezifischen Lösungsmitteldurchsatz

Da die Auswaschung noch in die Diffusionszone mitgeschleppt wird, ist der Verlauf der Extraktausbeute in der Diffusionszone steiler. Beim Endwert der maximal möglichen Extraktausbeute treffen sich die gerührten und ungerührten Versuche. Diese Effekte wurden auch von J. Schulmeyer /29/ bei der Extraktion von Hopfen bemerkt. Der Einfluss höherer Drehzahlen auf den Stoffaustausch ist eher gering. Ist eine gleichmäßige Durchmischung des Einsatzstoffes gewährleistet, dann bringt eine weitere Erhöhung der Drehzahl keine wesentliche Verbesserung mehr. Dies zeigt sich besonders bei niedrigen Durchflüssen. Bei 12 kg/h ist der Unterschied zwischen den Drehzahlen 250 und 500 U/min nur mehr sehr klein.

Welche Folgen hat nun der steile Anstieg in der Auswaschzone?

Gelingt es, die Auswaschzonen auf 90 % der maximalen Ausbeute auszudehnen, dann kann mit einer wesentlichen Reduzierung an Extraktionszeit und absolutem Lösungsmitteldurchsatz bis zu diesem Punkt gerechnet werden. Wird eine höhere Extraktausbeute gefordert, so muss man wieder die gesamte Zeit bis zum Ende der Diffusionszone abwarten. Eine Ausweitung der Auswaschzone ist in erster Linie durch einen verbesserten Aufschluss möglich. Das Maximum ist erreicht, wenn alle Zellen aufgebrochen sind und das gesamte Quantum an

extrahierbaren Substanzen mit dem Lösungsmittel in Kontakt steht. Dies würde eine Feinstvermahlung des Einsatzstoffes und einen idealen Rührkessel voraussetzen. Darin liegen auch die Grenzen der Steilheit der Ausbeutekurven in der Auswaschzone. Durch die bessere Vermischung steigt auch die Rückvermischung und die Ausbeute ist durch die Verweilzeitkurven des Rührkessels begrenzt. Da es nur äußerst wenig Datenmaterial über gerührte Versuche gibt, und keine Verweilzeitverteilungen von HDE-Rührkesseln bekannt sind, können über diese Grenzwerte keine Aussagen gemacht werden. In diesem Bereich sind noch zahlreiche Untersuchungen notwendig. Erst wenn diese Fragen geklärt sind, kann man abschätzen, ob es sinnvoll ist, eine HDE-Anlage nach dem Prinzip eines Mixer-Settler-Apparates zu entwickeln. Durch die hohe Sinkgeschwindigkeit von Feststoffteilchen in überkritischen Gasen würden nur relativ kleine Settler benötigt werden. Mit derartigen Anlagen könnten große Produktdurchsätze bei kleinen Apparaten erzielt werden.

5.3.2.3. Extraktion von Arnika

Die Bedingungen im Extraktor sind wieder durch die Qualität des Extraktes bestimmt.

Extraktionsdruck 220 bar

Extraktionstemperatur 42°C

a) $\dot{m} = 10 \text{ kg/h}$

$n = 500 \text{ U/min}$

$F = 1000 \text{ g}$

b) $\dot{m} = 18 \text{ kg/h}$

$n = 500 \text{ U/min}$

$F = 1000 \text{ g}$

M	E
3,3	-
15,11	1,43
31,13	2,85
40,96	3,38
53,44	3,67
67,36	3,89

M	E
2,6	-
12,62	0,98
19,51	1,81
35,29	3,14
56,33	3,75
66,86	3,89
72,29	3,95

c) $\dot{m} = 12 \text{ kg/h}$
 $n = 500 \text{ U/min}$
 $F = 1000 \text{ g}$

M	E
5,98	-
11,02	1,71
23,87	2,60
42,19	3,28
66,06	3,80

d) $\dot{m} = 15 \text{ kg/h}$
 $n = 500 \text{ U/min}$
 $F = 1000 \text{ g}$

M	E
4,43	-
21,16	2,73
36,74	3,44
50,68	3,85

e) $\dot{m} = 20 \text{ kg/h}$
 $n = 500 \text{ U/min}$
 $F = 1000 \text{ g}$

M	E
10,4	0,84
28,5	3,11
66,74	4,00

f) $\dot{m} = 12 \text{ kg/h}$
 $n = 0 \text{ U/min}$
 $F = 1000 \text{ g}$

M	E
20,46	1,72
32,9	2,09
46,29	2,49
77,27	2,90
87,85	3,18

Abb. 5.3.2a zeigt die Extraktionsausbeuten über die total durchgesetzte CO₂-Menge. Es zeigt sich, dass bei einer relativ hohen Drehzahl von 500 U/min die Extraktionsausbeuten bei verschiedenen spezifischen CO₂-Durchsätzen annähernd gleich sind. Trotz dieser hohen Drehzahl sind die Auswaschzone und die Diffusionszone nicht so ausgeprägt wie bei der Ringelblumenextraktion.

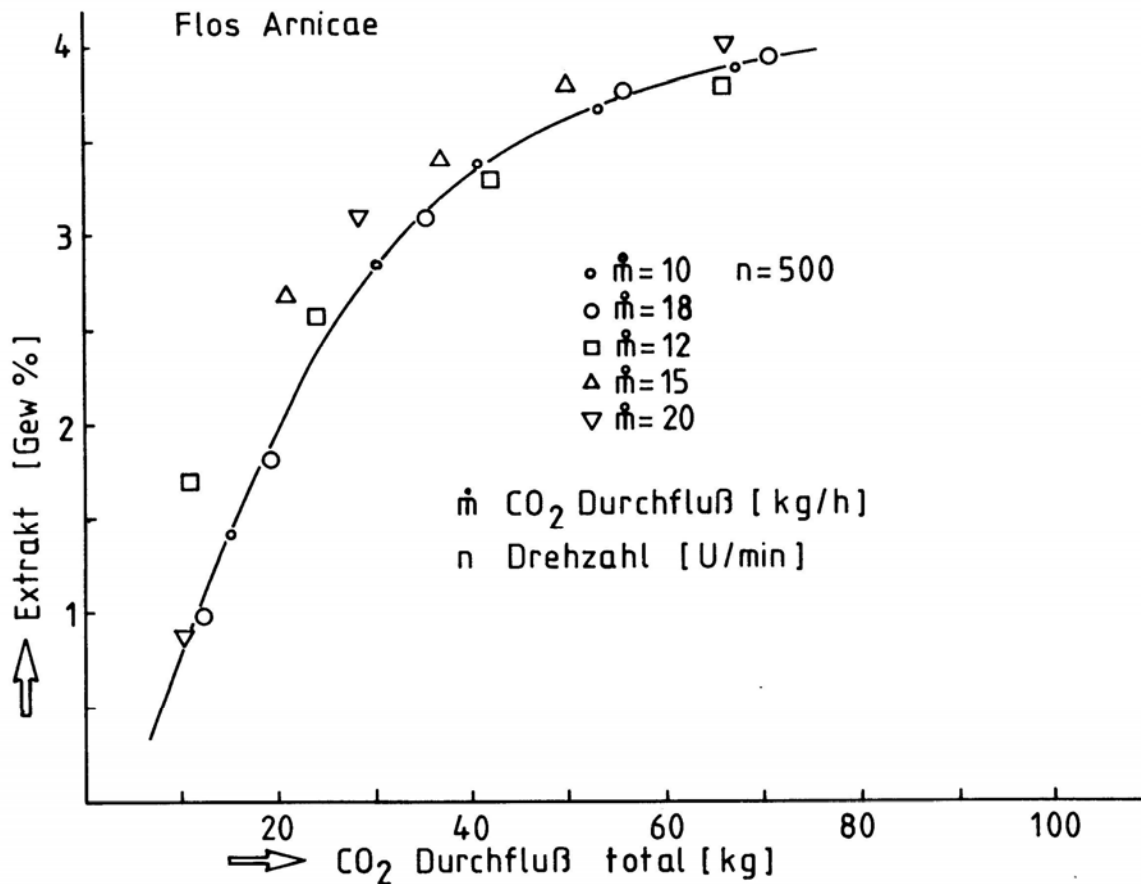


Abb. 5.3.2a: Extraktausbeuten von Arnika bei konstanter Drehzahl

5.3.2.4. Extraktion von Raps

Weitere Beispiele für Stoffaustauschuntersuchungen sollen anhand von Raps gezeigt werden. Um ein einheitliches Rohprodukt einsetzen zu können, wurden 200 kg Raps aus einem Silo entnommen und mittels eines Walzenstuhls gemahlen. Es wurde also darauf geachtet, dass das Einsatzprodukt einheitlich und in derselben Weise aufgeschlossen war, wie für die Rapsextraktion mit Hexan. Als Extraktionsbedingungen wurden 290 bar und 40°C gewählt. Da die Versuchsanlage für einen maximalen Betriebsdruck von 325 bar ausgelegt ist, und das Sicherheitsventil bei etwa 320 bar anspricht, verfügt man bei 290 bar über einen Arbeitsspielraum von 30 bar. Dieser Druck hat sich nach zahlreichen Versuchen als die praktische obere Grenze für einen problemlosen Versuchsbetrieb herausgestellt. Bei allen Rapsversuchen wurde die Extraktion in einem Festbettreaktor untersucht und daher kein Rührer verwendet. Diese Versuche haben das Ziel, den instationären Extraktionsvorgang in Abhängigkeit von Zeit, Ort (Schütthöhe) und dem Lösungsmitteldurchsatz zu untersuchen.

Bei HDE-Versuchen ist es nicht möglich, während des Versuches Feststoffproben bei verschiedenen Schütthöhen aus dem Extraktor zu entnehmen. Es muss daher für jeden Punkt einer Schütthöhe ein eigener Versuch durchgeführt werden, während der Konzentrationsverlauf über die Zeit an einem Punkt im Extraktor in einem Versuch gemessen werden kann. Als Lösungsmitteldurchsätze sind 10, 20 und 32 kg/h gewählt worden. Die durchschnittliche Schüttdichte des gemahlene Raps liegt bei 400 kg/m³. Die maximale Ölausbeute mit Hexan gemessen in einer Soxhlet-Apparatur ergibt 32 Gew%. Die maximale Ölausbeute mit CO₂, gemessen in einem Dauerversuch über 30 Stunden, ergibt 26 Gew%.

Tabelle 5.3.4: Rapsextraktion mit 10 kg/h CO₂-Durchsatz

a) $\dot{m} = 10 \text{ kg/h}$
F = 1000 g

t	M	E
0,5	1,22	0,25
1,0	6,47	1,05
1,5	12,28	3,75
2,0	18,01	6,28
2,5	23,45	8,37
3,5	34,66	11,67
4,5	46,40	14,43
6,0	61,49	16,79
7,0	73,14	18,29

b) $\dot{m} = 10 \text{ kg/h}$
F = 2000 g

t	M	E
0,5	4,65	0,24
1,0	10,25	1,88
1,5	15,61	3,28
2,1	22,99	4,97
3,0	32,18	6,77
4,0	42,55	8,47
5,1	53,69	10,09
7,0	72,60	12,35
8,0	81,19	13,12

In Abb. 5.3.3. ist die Extraktionsausbeute über die Extraktionszeit aufgetragen. Die Ausbeutekurven für 1000 und 2000 g zeigen, dass der Lösungsmitteldurchsatz viel zu klein ist, um eine ausreichende Ausbeute in wirtschaftlich sinnvoller Zeit zu erreichen. Bei einem Einsatz von 1000 g werden nach 7 Stunden nur 18 Gew% extrahiert. Das sind etwa 70 % der maximalen Ausbeute. Werden die Ausbeutekurven über die Extraktionszeit aufgetragen, so beginnen diese nicht im Schnittpunkt der Koordinaten. Bei 1000 g Einsatz ist der Extraktor nur

zu einem Viertel gefüllt und durch das große Leervolumen über dem Einsatz verzögert sich die Abscheidung um etwa 45 Minuten.

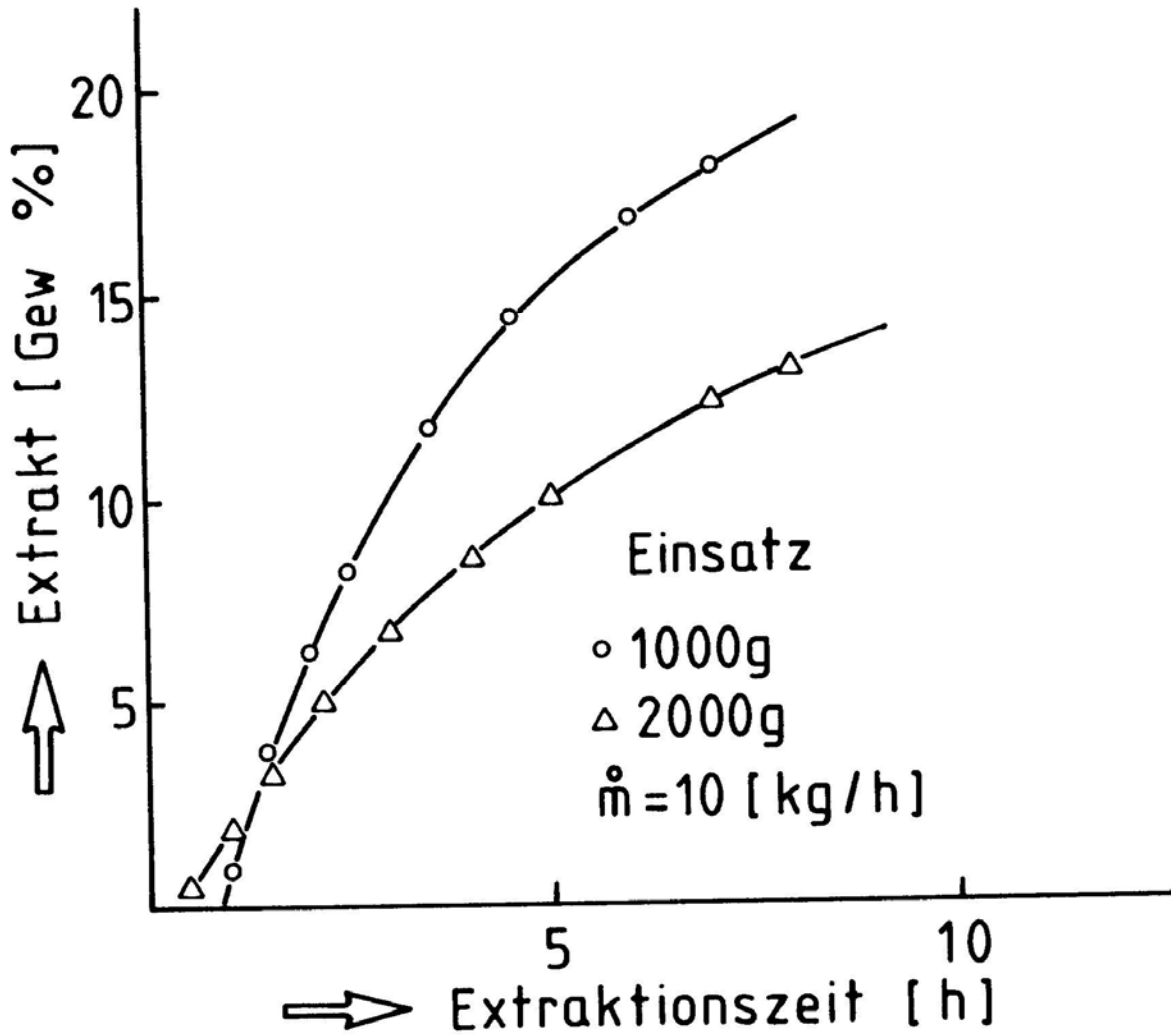


Abb. 5.3.3.: Extraktionsausbeute von Raps bei 10 kg/h

Tabelle 5.3.5: Rapsextraktion mit 20 kg/h CO₂-Durchsatz

a) $\dot{m} = 20$ kg/h
F = 1000 g

t	M	E
0,5	5,58	0,65
1,0	15,69	4,73
1,5	25,83	8,46
2,0	35,60	11,43
3,0	48,84	13,97
3,5	61,37	16,16
4,5	78,57	18,63
5,5	98,48	20,71
6,5	118,56	21,92
7,5	138,32	22,50

b) $\dot{m} = 20$ kg/h
F = 2000 g

t	M	E
0,5	8,09	1,04
1,0	17,81	2,86
1,5	28,26	4,73
2,0	38,0	6,31
2,5	47,66	7,63
3,0	57,12	9,08
3,5	66,60	10,36
4,0	76,35	11,48
4,5	85,77	12,56
5,0	95,30	13,60
5,5	105,0	14,56
6,0	115,08	15,48
7,0	134,19	17,07
8,0	152,51	18,41
8,5	162,30	19,05
9,0	171,35	19,50
10,0	190,65	20,57
11,0	210,24	21,48
12,0	222,20	22,28

c) $\dot{m} = 20 \text{ kg/h}$

$F = 3500 \text{ g}$

t	M	E
0,5	6,88	0,91
1,0	16,75	2,37
1,5	26,20	3,58
2,0	36,00	4,75
2,5	45,50	5,89
3,0	57,70	7,38
3,5	64,45	8,02
4,0	73,50	8,97
4,5	82,90	9,96
5,0	92,60	10,78
5,5	102,72	11,60
6,0	112,50	12,32
6,5	122,20	13,07
7,5	143,74	14,59
9,0	172,89	16,47

In Abb. 5.3.4. sind die Ausbeutekurven über die Extraktionszeit aufgetragen. Treten auf Grund von Kavitation oder Temperaturschwankungen Förderausfälle der Pumpe auf, so müssen die Kurven parallel verschoben werden. Auch bei 20 kg/h ist noch eine deutliche Verzögerung in der Abscheidung zu bemerken. Dies gilt besonders bei den niedrigen Schütthöhen von 100 bis 200 mm. Weiters sind die Thermostaten zu Beginn des Versuches noch nicht stationär, so dass es zu Unregelmäßigkeiten oder Verzögerungen in der Anfahraphase kommt. Auch bei 20 kg/h bedarf es noch langer Extraktionszeiten. Bei 1000 g Einsatz werden nach 7 Stunden 22 Gew% extrahiert. Bei 2500 g dauert dieselbe Extraktionsausbeute etwa 12 Stunden und bei 3500 g würde man fast 20 Stunden dazu benötigen. Bei absolut konstantem Durchfluss und ohne Verzögerung in der Anfahraphase sollten die Ausbeutekurven über die Zeit und über die total durchgesetzte CO₂-Menge identisch sein. Da dies nicht der Fall ist, sind die Ausbeutekurven über die CO₂-Menge getrennt aufgetragen. Diese Auftragsart hat auch den Vorteil, dass sich instationäres Verhalten kaum auf den Kurvenverlauf auswirkt.

Abb. 5.3.5. zeigt die Ausbeute über die CO₂-Menge bei drei verschiedenen Schütthöhen.

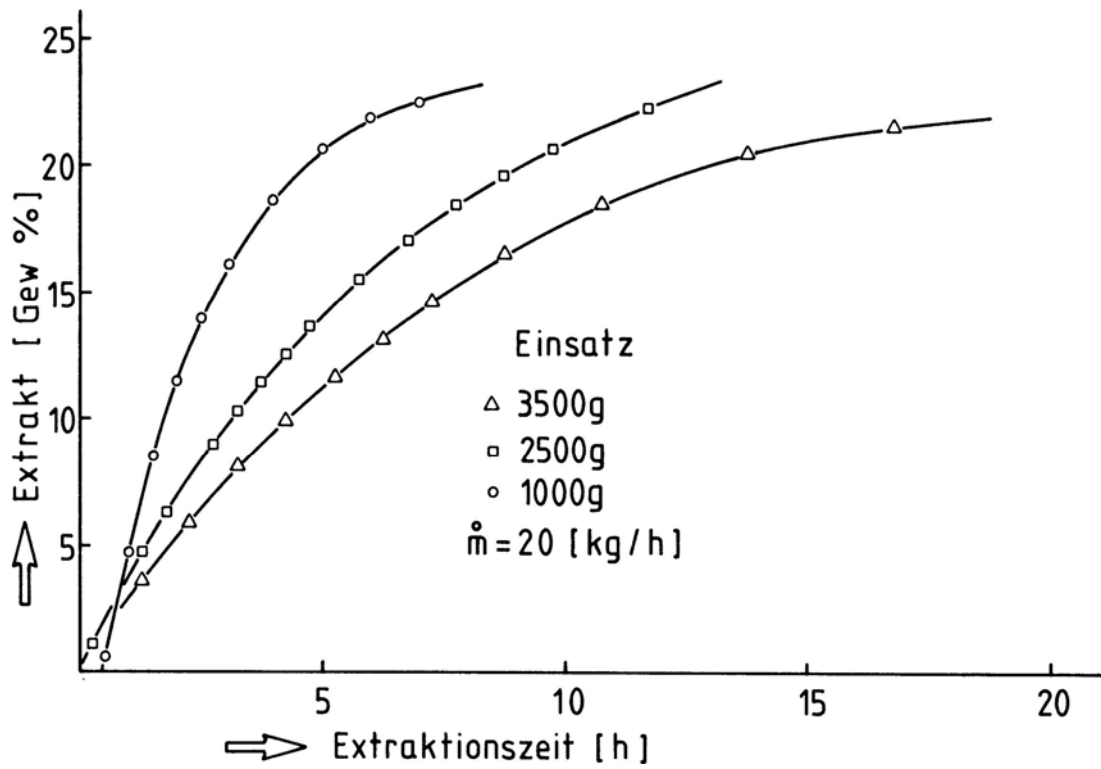


Abb. 5.3.4.: Extraktionsausbeuten von Raps für 20 kg/h

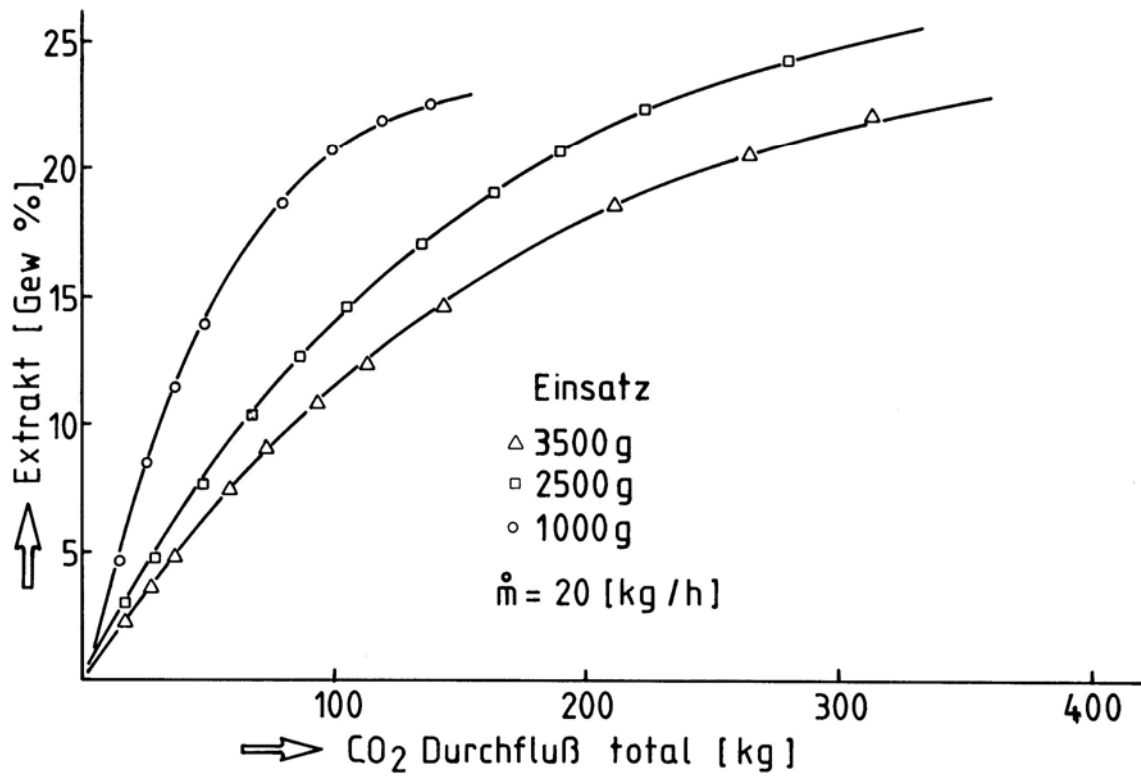


Abb. 5.3.5.: Extrakt ausbeuten von Raps für 20 kg/h

Beladung des CO₂ mit Rapsöl.

Wie in der Beschreibung der Versuchsanlage erwähnt, wurde anfangs die Beladung mit der Entspannungsmethode ähnlich der Gleichgewichtsmessung gemessen. Durch die hohe Genauigkeit des Massendurchflussmessers konnte über die abgeschiedene Menge an Rapsöl pro durchgesetzter CO₂-Menge die Beladung mit einer weit höheren Reproduzierbarkeit ermittelt werden. Diese Berechnung der Beladung erfordert sehr kurze Abstände zwischen den Probenentnahmen. Sind andererseits die Zeitabstände zu kurz und ist die abgeschiedene Ölmenge zu klein, dann sinkt die Reproduzierbarkeit wieder. Schließlich wurde die Beladung aus der Steigung der Ausbeutekurven berechnet. Dazu wurden die Ausbeutekurven durch ein Polynom beschrieben und an den Messpunkten die Steigung der Tangente berechnet. In Abb. 5.3.6. sind nun die Beladungen bei verschiedenen Zeiten über die Schütthöhe aufgetragen. Durch den Einsatz von frischem Rohmaterial über die gesamte Schütthöhe werden auch bei kurzen Extraktionszeiten im unteren Bereich des Extraktors hohe Beladungen erreicht. Nach etwa 6 Stunden ist der untere Bereich des Extraktors ausextrahiert. Nach 8 Stunden ist die Beladung bei einer Schütthöhe von 140 mm unterhalb der Messgrenze.

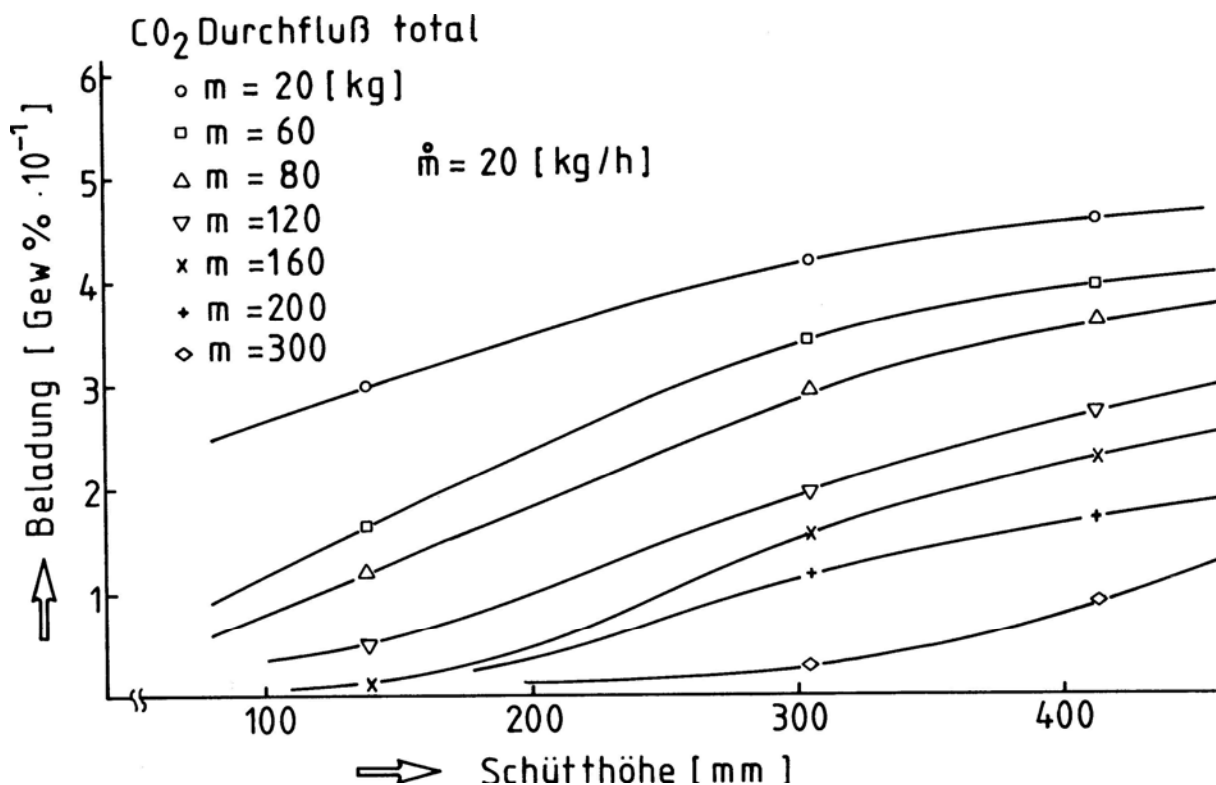


Abb. 5.3.6.: Beladung von Rapsöl in CO₂ bei verschiedenen Schütthöhen

Extraktionsausbeuten über die Schütthöhe und Extraktionszeit.

Die Ausbeutekurven (Abb. 5.3.7.) über die Schütthöhe bei verschiedenen Extraktionszeiten, ergeben ähnliche Verhältnisse wie bei der Beladung. Nach etwa 8 Stunden wird der Abstand der Messwerte bei einer Schütthöhe von 138 mm so klein, dass die Extraktion in diesem Bereich praktisch beendet ist. Danach wandert die Extraktionszone entlang der Schütthöhe in Richtung der Lösungsmittelströmung. In Abb. 5.3.8. sind die Ausbeutekurven bei verschiedenen Schütthöhen über die Extraktionszeit aufgetragen. Um den Verlauf der Extraktionsausbeute am Extraktionsbeginn und am Ende der Extraktion besser hervorzuheben, ist die Zeit im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Bei 138 mm Schütthöhe zeigt der s-förmige Kurvenverlauf und das flache Auslaufen der Kurve bei 600 Minuten, dass die gemessene Ausbeute nahe an die theoretische Ausbeute herankommt. Bei einer Schütthöhe von 303 mm und 413 mm ist zwar der Wendepunkt der s-Kurve überschritten worden, die Ausbeutekurven sind nach 600 bzw. 900 Minuten noch stark geneigt. Die Extraktion ist daher unzureichend.

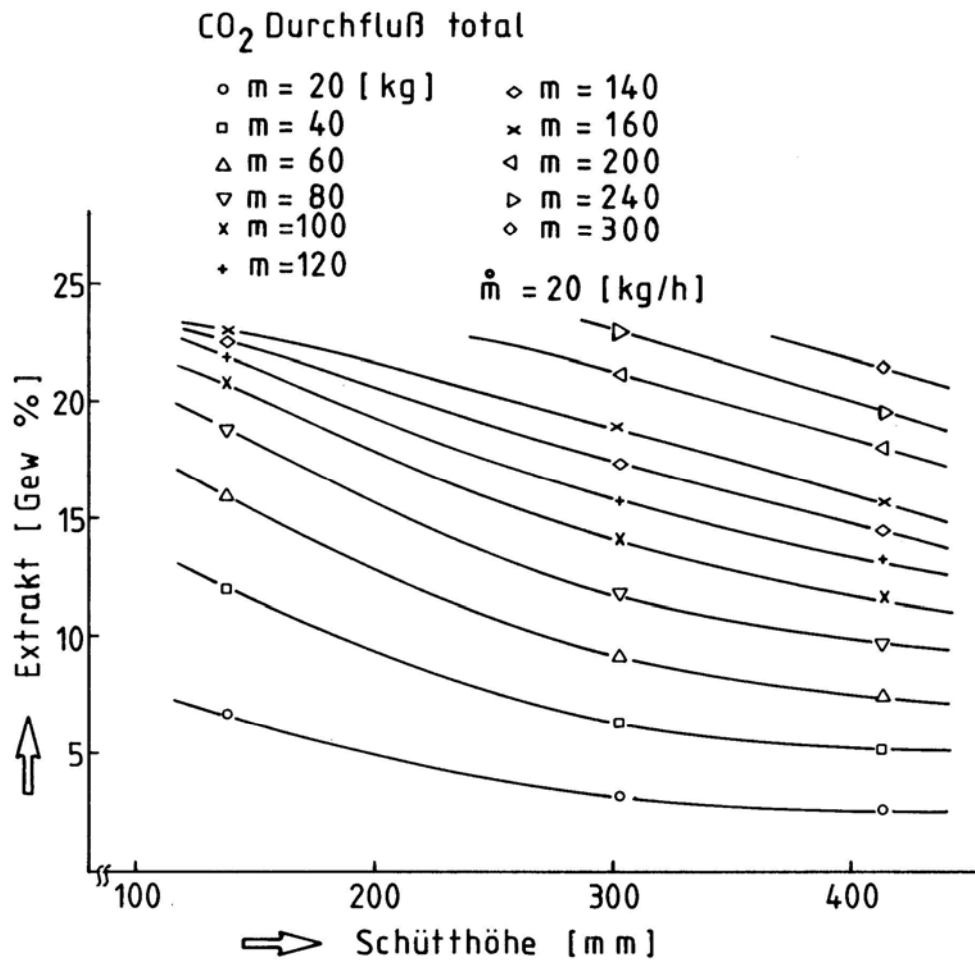


Abb. 5.3.7.: Extraktionsausbeuten von Raps über die Schütthöhe

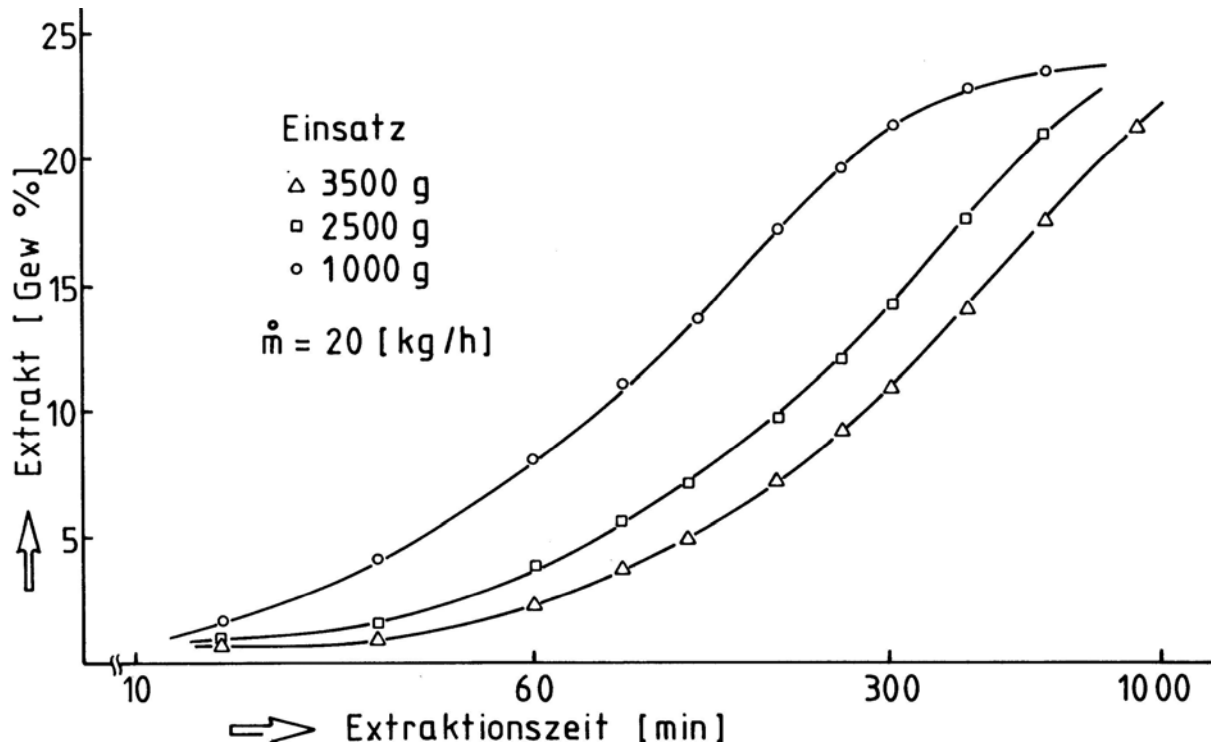


Abb. 5.3.8.: Extraktionsausbeuten von Raps über die Extraktionszeit bei verschiedenen Schütthöhen

Tabelle 5.3.6.: Raps-Extraktion mit 32 kg/h CO₂-Durchsatz

a) $\dot{m} = 32$ kg/h
F = 1000 g

t	M	E
0,5	10,36	4,03
1,0	26,92	9,60
1,5	42,85	14,53
2,0	60,57	18,82
2,5	75,84	20,61
3,0	91,36	21,84
3,5	108,13	22,63
4,0	125,21	23,21
4,5	140,65	23,59
5,0	173,53	24,21

b) $\dot{m} = 32$ kg/h
F = 1500 g

t	M	E
0,5	13,17	2,7
1,0	29,75	7,31
1,5	46,04	11,07
2,0	62,21	14,34
2,5	78,27	17,01
3,0	95,85	18,99
3,5	110,53	20,34
4,0	126,50	21,22
4,5	142,39	21,82
5,0	158,28	22,26
5,5	174,02	22,62
6,0	189,82	22,88
6,5	205,53	23,13
7,0	212,17	23,34
7,5	136,73	23,51

c) $\dot{m} = 32 \text{ kg/h}$

$F = 2000 \text{ g}$

t	M	E
0,5	9,71	1,51
1,0	26,72	5,42
1,5	42,82	8,63
2,0	59,02	11,46
2,5	75,14	14,10
3,0	91,70	16,43
3,5	107,02	18,29
4,0	122,53	19,89
4,5	137,92	21,14
5,0	153,70	22,04
5,5	169,51	22,66
6,0	185,31	23,11
6,5	200,84	23,45
7,0	216,28	23,72
7,5	231,60	23,92
8,0	246,82	24,10

d) $\dot{m} = 32 \text{ kg/h}$

F = 2500 g

t	M	E
0,5	19,00	3,42
1,0	34,70	6,34
1,5	50,33	8,88
2,0	66,00	11,20
2,5	82,94	13,49
3,0	97,60	15,31
3,5	113,34	17,09
4,0	129,50	18,70
4,5	145,40	20,03
5,0	161,23	21,20
5,5	177,20	22,16
6,0	193,23	22,91
6,5	209,38	23,44
7,0	226,00	23,87
7,5	242,50	24,19
8,0	258,67	24,44
9,0	294,06	24,94
10,0	326,65	25,27
11,0	358,92	25,53

e) $\dot{m} = 32 \text{ kg/h}$

F = 3000 g

t	M	E
0,5	18,49	2,78
1,0	34,85	7,26
1,5	51,24	7,54
2,0	67,61	9,61
2,5	83,97	11,51
3,5	116,43	15,02
4,0	132,25	16,37
4,5	148,13	17,65
5,0	164,01	18,77
5,5	179,95	19,79
6,0	195,87	20,67
6,5	211,91	21,41
7,0	227,55	21,98
7,5	243,42	22,44
8,0	259,18	29,97
8,5	274,86	23,09

f) $\dot{m} = 32 \text{ kg/h}$

$F = 3500 \text{ g}$

t	M	E
0,5	24,76	3,44
1,0	41,96	5,78
1,5	85,53	7,68
2,0	74,89	9,41
2,5	93,58	11,21
3,0	109,50	12,63
3,5	124,98	14,04
4,0	138,27	15,19
4,5	154,81	16,49
5,0	171,23	17,68
5,5	187,53	18,25
6,0	203,72	19,70
6,5	216,89	20,57
7,0	235,99	21,39
7,5	252,40	22,07
8,0	268,67	22,59
8,5	302,15	23,48

Bei einem CO_2 -Durchsatz von 32 kg/h verläuft die Extraktion trotz der niedrigen Beladung von Rapsöl in CO_2 relativ schnell. Eine Ausbeute von 90 % der maximal möglichen wird bei 1000 g nach 4 Stunden, bei 2500 g nach 6 Stunden und bei 3500 g nach 8 Stunden erreicht. Abb. 5.3.9. zeigt nun die Extraktionsausbeuten dieser drei Einsatzmengen über die Zeit. Die Ausbeute von 25,5 Gew% bei 2500 g und 11 Stunden Extraktionszeit ergibt einen Extraktionswirkungsgrad von 98 %.

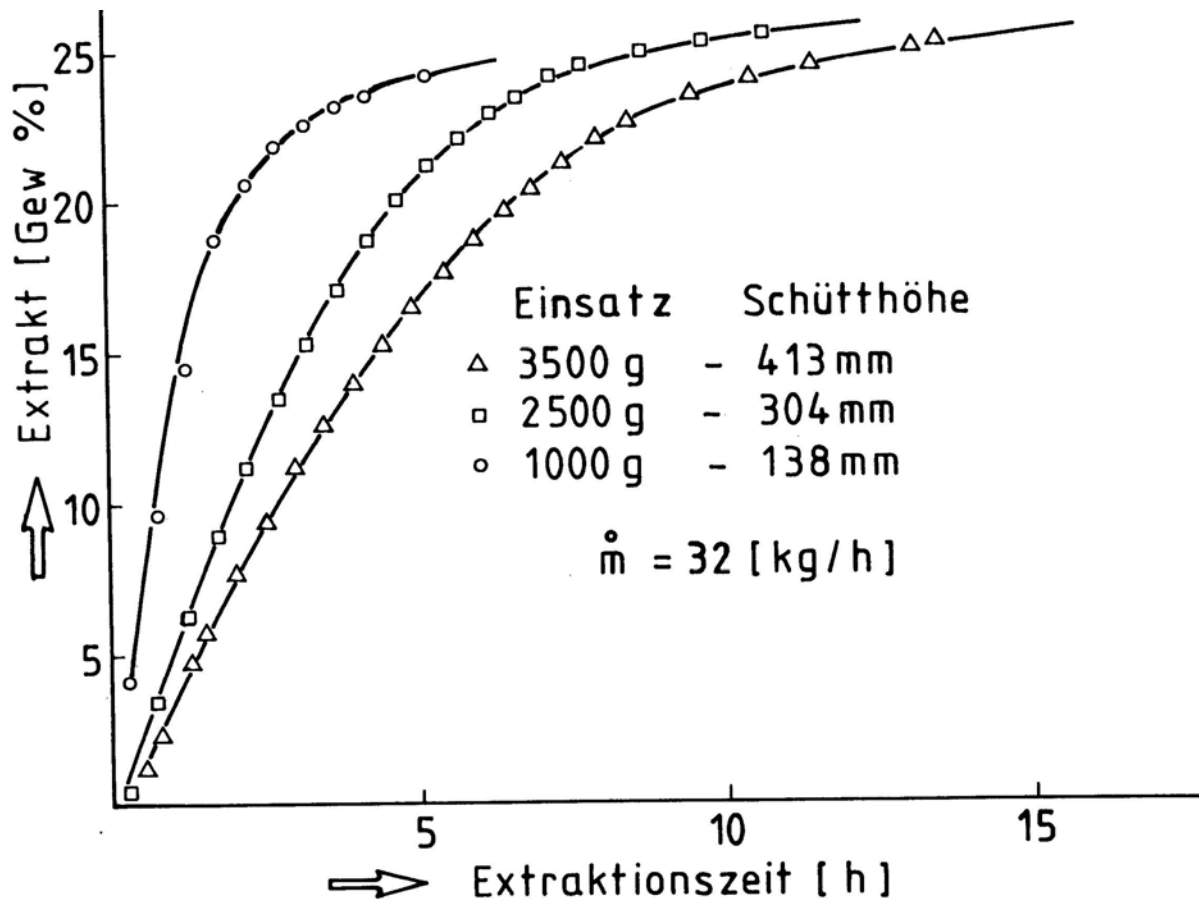


Abb. 5.3.9.: Extraktionsausbeuten von Rapsöl über die Extraktionszeit

Abb. 5.3.10 und Abb. 5.3.11. zeigen die Extraktionsausbeuten über die total durchgesetzte CO_2 -Menge. Bei niedrigen Schütthöhen, besonders bei 1000 g, sind die Diffusionszone und die Auswaschzone noch deutlich zu sehen. Die Ausbeutekurve kann bis zu einem CO_2 -Durchsatz von 50 kg durch eine Gerade angenähert werden. Da die Auswaschzone beendet ist, sobald in der untersten Schichte der Knickpunkt erreicht wird, werden bei 3000 g und 3500 g die beiden Effekte derart überlagert, dass nur mehr eine Mischkurve erkennbar ist. Zur genaueren Bestimmung des Knickpunktes müsste das Einsatzprodukt in einer möglichst dünnen Schicht extrahiert werden. Da der Extraktor einen kugelförmigen Boden hat, sind derartige Versuche ohne spezielle Einbauten zur gleichmäßigen Verteilung des Lösungsmittels nicht möglich.

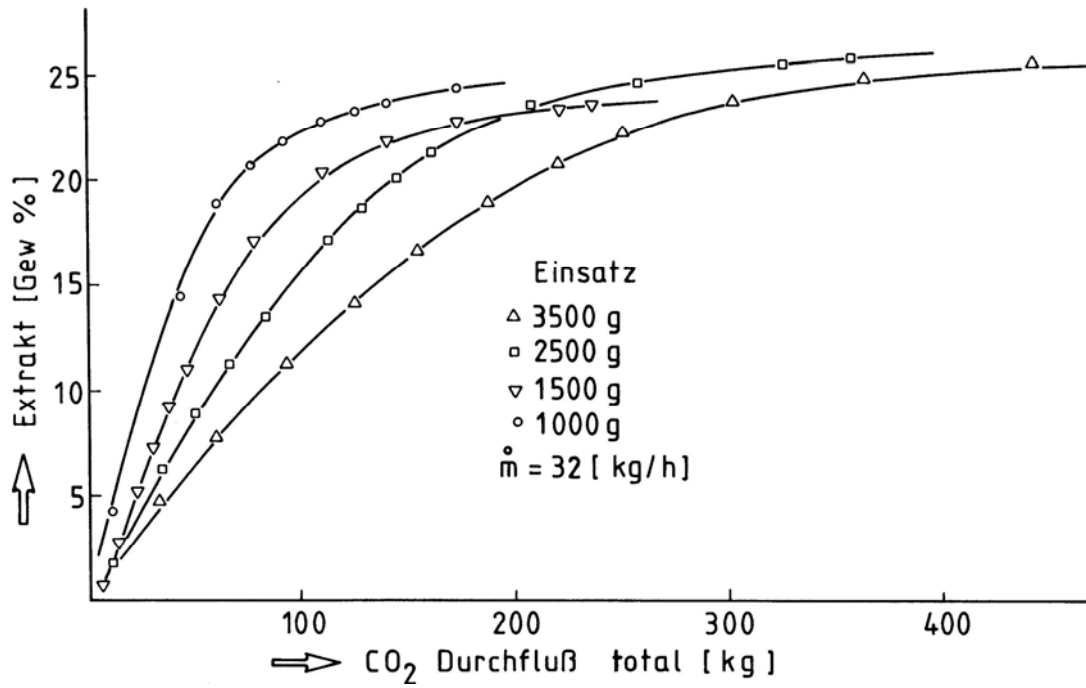


Abb. 5.3.10.: Extraktionsausbeuten von Rapsöl über die total durchgesetzte CO₂-Menge

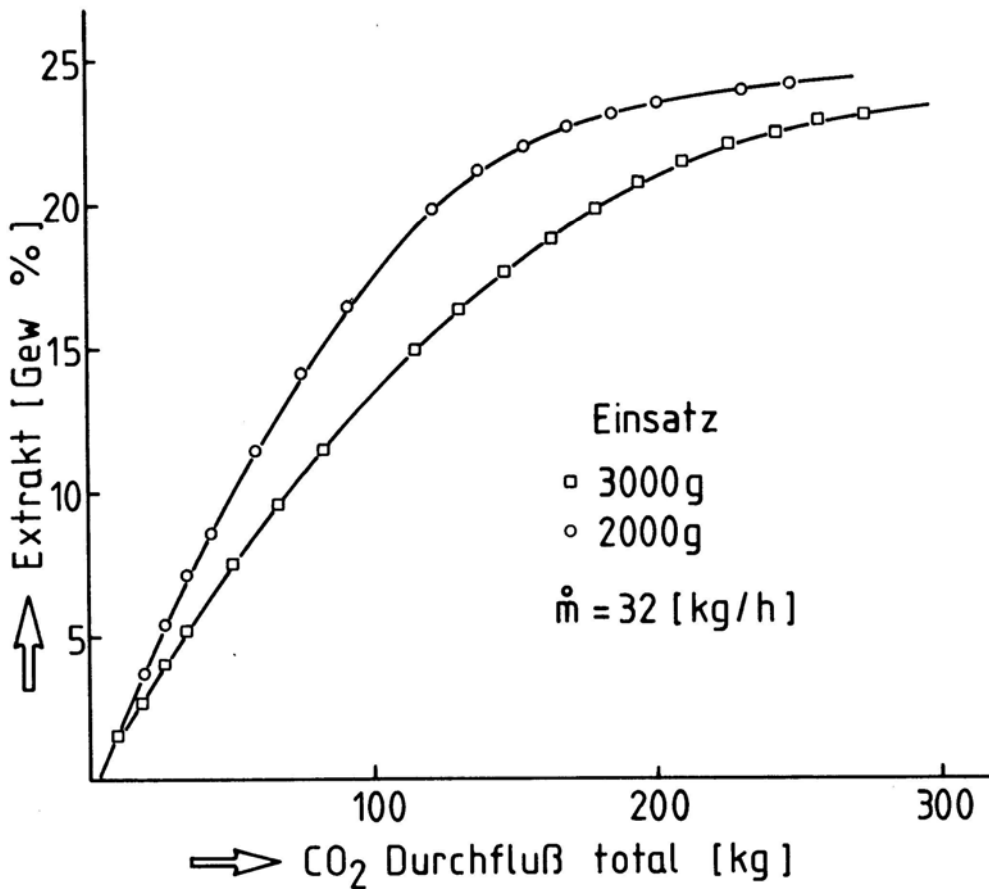


Abb. 5.3.11.: Extraktionsausbeuten von Rapsöl über die total durchgesetzte CO₂-Menge

Beladung des CO₂ mit Rapsöl.

Abb. 5.3.12. zeigt die Lösungsmittelbeladungen bei verschiedenen Zeiten über die Schütthöhe. Bis zum Ende der Auswaschzone, die etwa eineinhalb bis zwei Stunden dauert, werden im gesamten Extraktor ähnliche Beladungen erreicht. Nach 160 Minuten sinkt auf Grund der langsameren Diffusion die Beladung in den untersten beiden Schichten. Dieser steile Abfall bei 138 mm Schütthöhe geht nach 240 Minuten in den flach auslaufenden Diffusionsteil über. Das Beladungsverhalten wandert mit der Extraktionszeit entlang der Schütthöhe hinauf. An den eng verlaufenden Beladungskurven kann abgelesen werden, dass die Extraktion in den untersten Schichten nach 5 Stunden beendet ist. In diesem Bereich ist das treibende Konzentrationsgefälle zwischen Öl im Rohstoff und Öl im CO₂ so klein, dass der Extraktionsvorgang zum Erliegen kommt. Die betreffende Schicht trägt zum weiteren Extraktionsprozess nichts mehr bei und zählt als Totvolumen. Dieses Verhalten ist einer der entscheidendsten Punkte für die Beurteilung des Stoffaustausches in einem Batch-Reaktor. Vergleicht man den Batch-Reaktor mit einer kontinuierlichen Gegenstromextraktion, so hat man über die gesamte Extraktionslänge ein ausreichendes Konzentrationsgefälle und erreicht damit über die gesamte Länge eine hohe Stoffaustauschgeschwindigkeit.

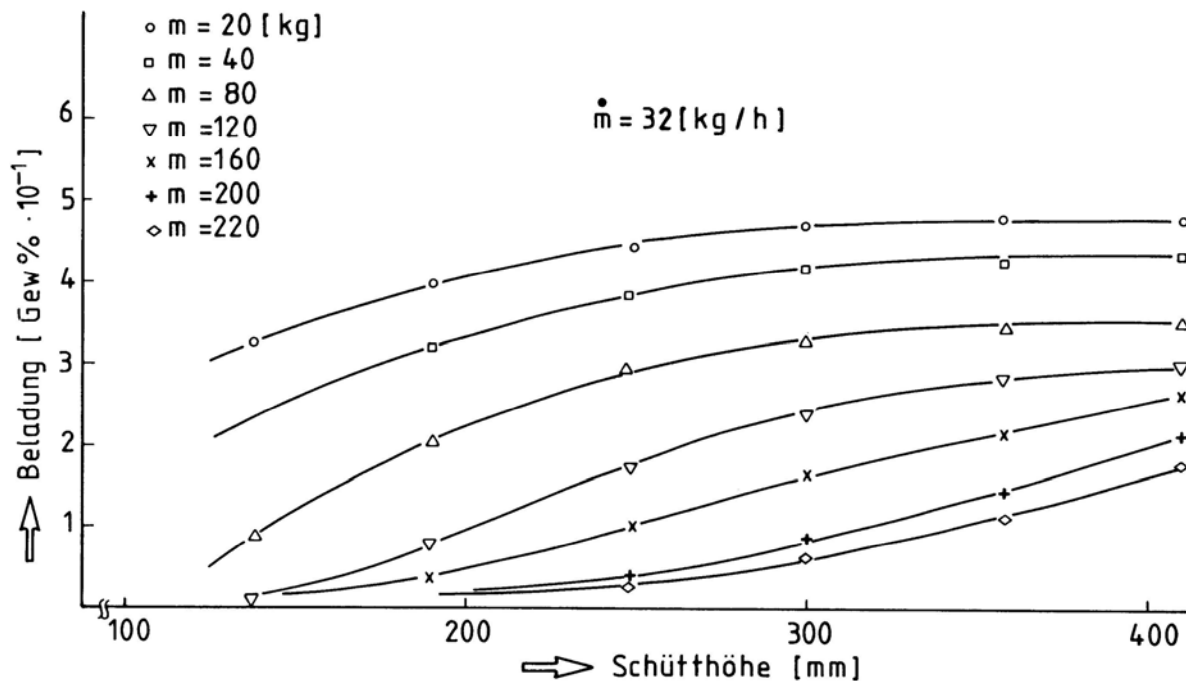


Abb. 5.3.12.: Beladung des Rapsöls in CO₂ über die Schütthöhe

Diese Zone, in der sich der gesamte Stoffaustausch vollzieht, nennt man Stoffaustauschzone. Diese beginnt am Eintritt des frischen Lösungsmittels, wo reines Lösungsmittel mit fast aus-extrahiertem Raffinat in Berührung steht und endet nach kontinuierlichem Anstieg am Ende des Festbettes, wo frisches Einsatzprodukt mit dem nahe am Gleichgewicht beladenen Lösungsmittel in Berührung steht. Bei einem diskontinuierlichen Batch-Reaktor tritt am Beginn der Extraktionszeit und am Beginn des Festbettes der höchste Konzentrationsgradient auf, d.h. frisches Lösungsmittel ist in Kontakt mit frischem Einsatzprodukt. Das führt auch dazu, dass das Lösungsmittel nach 150 mm schon so hoch beladen ist, dass es zu keinem weiteren Stoffaustausch kommt. Ist die erste Schicht ausextrahiert, dann erreicht man für einen kurzen Zeitpunkt den Idealfall, dass der Beginn der Stoffaustauschzone mit dem Anfang des Festbettes übereinstimmt. Dieser Beginn wandert mit der Zeit immer weiter nach oben. Alle Zonen, die dann unter der Stoffaustauschzone liegen, tragen zu diesem nichts mehr bei und sind daher als Totvolumen zu betrachten. Die Extraktion ist erst dann zu Ende, wenn der Beginn der Stoffaustauschzone das obere Ende der Schütthöhe erreicht hat und die Beladung so gering wird, dass sich eine weitere Extraktion nicht mehr lohnt.

Bei einer diskontinuierlichen Batch-Extraktion wandert die Stoffaustauschzone mit der Extraktionszeit entlang der Schütthöhe über das Festbett hinweg. Diese dreidimensionale Abhängigkeit der Ausbeute über Zeit und Weg ist in Abb. 5.3.13. und 5.3.14. dargestellt.

Abb. 5.3.13. zeigt die Extraktionsausbeute über die Schütthöhe bei verschiedenen Extraktionszeiten. Abb. 5.3.14. zeigt die Extraktionsausbeute über die Zeit bei verschiedenen Schütthöhen.

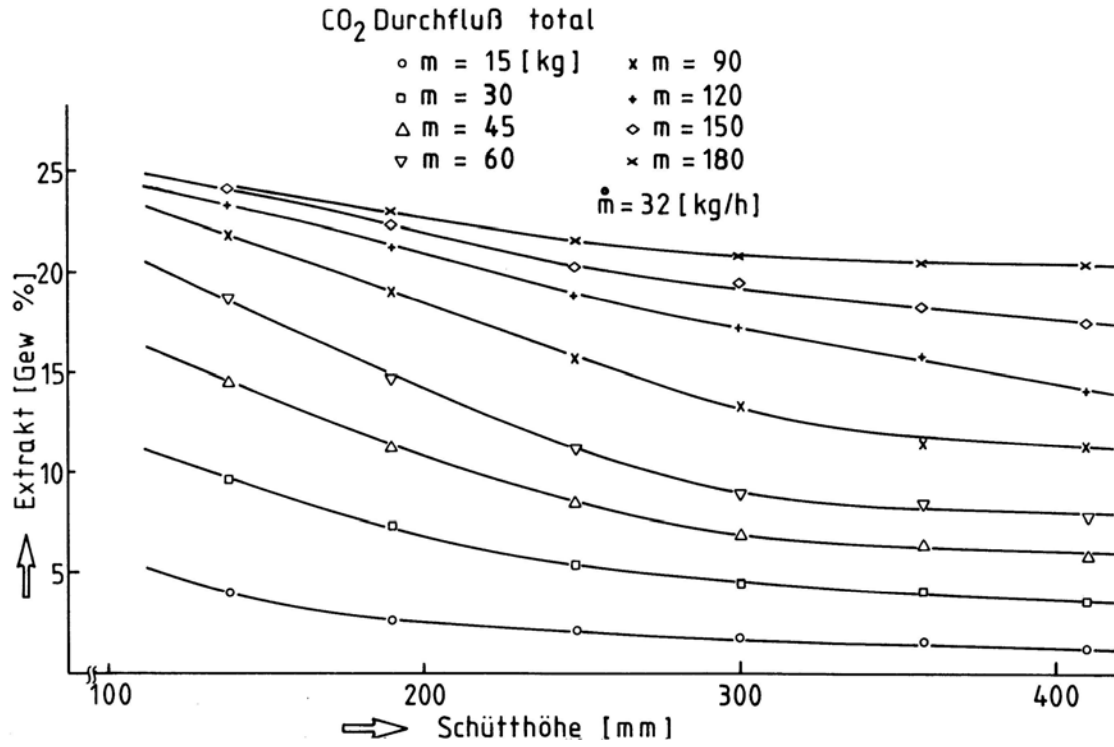


Abb. 5.3.13.: Extraktionsausbeuten von Rapsöl über die Schütthöhe

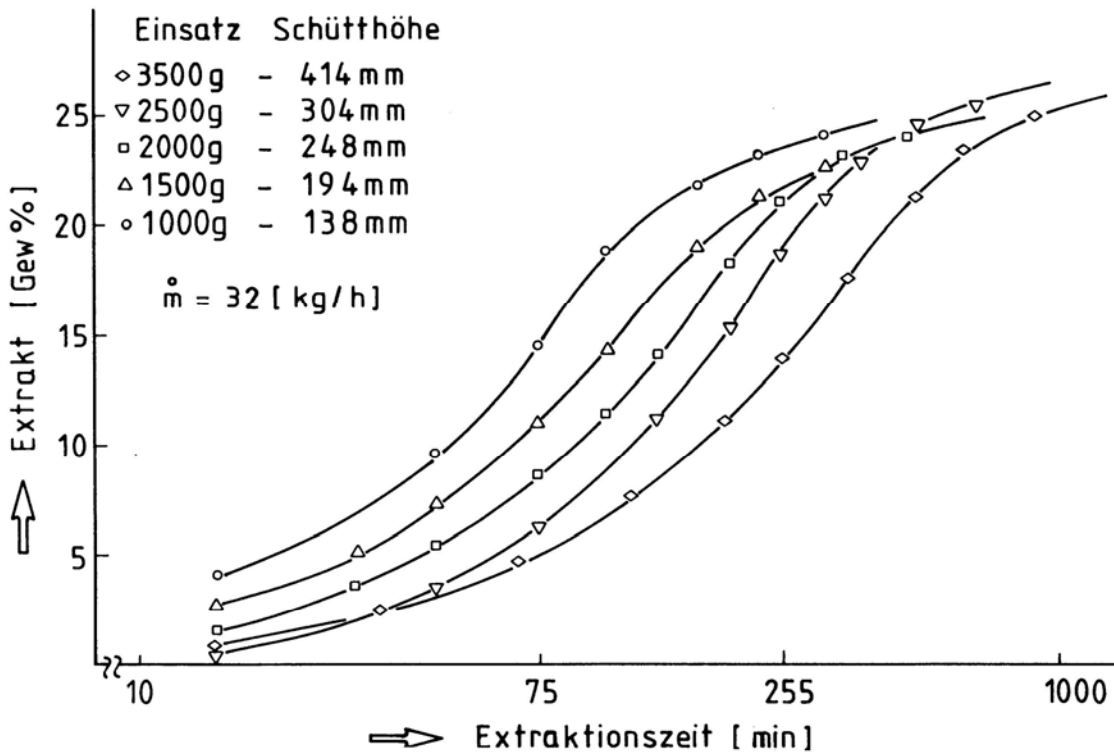


Abb. 5.3.14: Extraktionsausbeuten von Rapsöl über die Extraktionszeit

Durch das logarithmische Auftragen der Zeit ist das Weiterwandern der Stoffaustauschzone deutlich zu erkennen. Würde man die Kurven von Abb. 5.3.14. senkrecht in die Abb. 5.3.13. stellen, so erhält man die gesamte Ausbeutefläche über Zeit und Weg.

Die Ausdehnung der Stoffaustauschzone wirkt sich in entscheidender Weise auf den Stoffaustausch und damit auf den Lösungsmittelverbrauch aus. Ist der Lösungsmitteldurchsatz zu gering, so ist die Stoffaustauschzone wesentlich kleiner als die Schütthöhe und einige Schichten werden vom Extraktionsvorgang nicht erfasst.

Als Folge davon steigen die Extraktionszeiten stark an. Ist andererseits der Lösungsmitteldurchsatz zu groß, so überschreitet die Stoffaustauschzone bei weitem die Schütthöhe, das Lösungsmittel ist am Ende des Extraktors noch nicht ausreichend mit Extrakt beladen und dies bewirkt ein starkes Ansteigen der Betriebskosten.

5.3.3. Extraktion von Rapspresskuchen

Tabelle 5.3.7.: Extraktion von Rapspresskuchen

a) $\dot{m} = 32 \text{ kg/h}$
 $F = 1500 \text{ g}$

t	M	E
0,5	13,78	2,83
1,0	29,93	6,43
1,5	46,29	8,62
2,0	62,44	9,51
2,5	78,12	9,85
3,0	93,19	10,10
3,5	108,3	10,18

b) $\dot{m} = 32 \text{ kg/h}$
 $F = 2160 \text{ g}$

t	M	E
0,5	19,90	4,27
1,0	36,37	7,61
1,5	52,57	8,92
2,0	68,46	9,33
2,5	83,88	9,51
3,0	99,04	9,62
3,5	113,54	9,76

c) $\dot{m} = 32 \text{ kg/h}$

F = 2830 g

t	M	E
0,5	21,76	4,99
1,0	38,67	8,1
1,5	54,32	9,05
2,0	70,09	9,31
2,5	85,19	9,47
3,5	113,72	9,71
4,0	127,38	9,83
4,5	140,41	9,96
5,0	152,00	10,00

d) $\dot{m} = 32 \text{ kg/h}$

F = 3500 g

t	M	E
0,5	22,99	4,47
1,0	38,86	7,33
1,5	54,18	8,64
2,0	69,65	9,16
2,5	85,53	9,35
3,0	98,97	9,46
3,5	112,39	9,59
4,0	126,26	9,72
4,5	139,56	9,88

e) $\dot{m} = 32 \text{ kg/h}$

F = 5000 g

t	M	E
0,5	18,41	2,63
1,0	34,02	4,98
1,5	50,60	6,77
2,0	66,64	7,94
2,75	92,49	8,92
3,0	102,67	9,12
3,5	116,30	9,26
4,0	130,66	9,35
4,5	145,90	9,44
5,0	160,80	9,50

Wird Rapssamen nicht direkt extrahiert, sondern in einer Ölpresse verarbeitet, so bleibt noch ein erheblicher Teil des Öles im Rückstand zurück. Das im Presskuchen verbleibende Öl kann nur mehr durch Extraktion gewonnen werden. Das Pressen von Öl weist gegenüber dem Extraktionsverfahren zahlreiche Vorteile auf. Es handelt sich dabei um einen rein mechanischen Vorgang und benötigt daher nur einen Bruchteil jener Energie, die für die Extraktion notwen-

dig ist. Außerdem ist für die gesamte Verarbeitung nur eine einzige Maschine notwendig, während bei der Extraktion ein Extraktor, eine Lösungsmitteldestillation und mehrere Anlagen zur Reduzierung von Lösungsmittelrückständen im Raffinat und im Extrakt erforderlich sind. Weiters sind die Verweilzeiten in der Presse wesentlich kürzer, so dass mit kleineren Anlagen große Durchsätze gefahren werden können. Größter Nachteil des Pressverfahrens ist der noch hohe Ölgehalt im Rückstand. Der für die folgenden Versuche verwendete Rapspresskuchen wies noch einen Ölgehalt von 10,5 Gew% auf. Vor der Pressung lag der Ölgehalt bei 30 Gew%, d.h. dass mehr als ein Drittel im Rückstand zurückbleibt. Durch den hohen Ölgehalt im Rückstand kann dieser nur in geringen Mengen zur Verfütterung herangezogen werden. Durch diesen verminderten Verwendungsbereich ist auch der erzielte Preis sehr niedrig. Eine weitere Reduzierung des Ölgehaltes ist dann nur mehr mit Extraktion zu erreichen. Die letzten Untersuchungen haben gezeigt, dass sich Hexan aus Raps weit schlechter abtrennen lässt als aus Sojaschrot. Diese und andere Schwierigkeiten, Rapspresskuchen mit Hexan zu extrahieren, haben dazu geführt, dass die Extraktion in der Praxis kaum angewendet wird.

Eine Möglichkeit, die Rückstandsprobleme zu umgehen, ist die Extraktion des Presskuchens mit überkritischen Gasen. Abb. 5.3.15. zeigt die Ausbeutekurven über die Extraktionszeit bei verschiedenen Einsatzmengen. Verglichen mit der Extraktion von frischem gemahlenen Raps haben die Kurven bei Rapspresskuchen einen etwas anderen Verlauf. Die Auswaschzone und die Diffusionszone sind stark ausgeprägt. Dies gilt auch noch für die mittleren bis oberen Schütthöhen. Die Steigung der Kurven in der Auswaschzone ist für beinahe alle Schütthöhen gleich. Auch in der Diffusionszone unterscheiden sich die Kurven kaum. Nur die 5000 g-Kurve verläuft in der Auswaschzone etwas flacher. Die mit Abstand interessantesten Ergebnisse sind die kurzen Extraktionszeiten. Außer beim 5000 g-Versuch ist bei allen anderen nach 2 Stunden ein Extraktionswirkungsgrad von 90 % erreicht worden. Die kurze Extraktionszeit und der ausgeprägte Kurvenverlauf deuten auf einen guten Aufschluss der Zellen hin. Durch den Pressvorgang wird also ein hoher Aufschlussgrad erreicht.

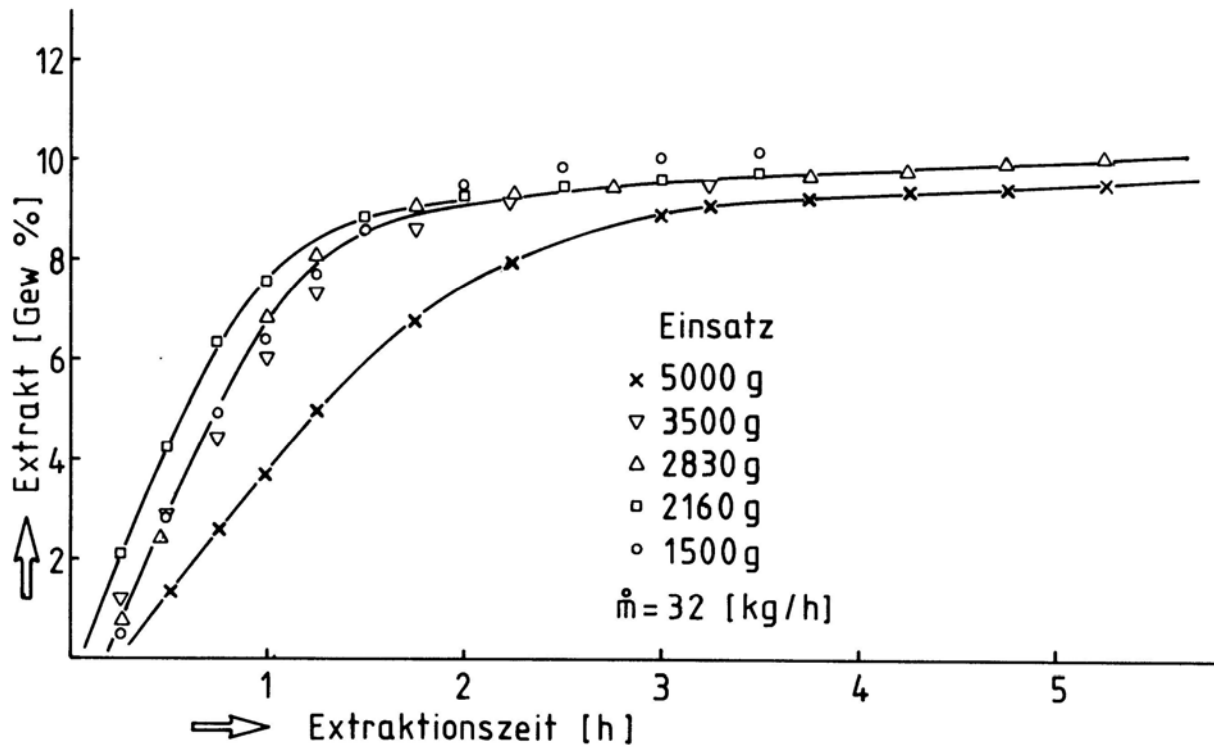


Abb. 5.3.15.: Extraktionsausbeuten von Rapsöl über die Extraktionszeit

Erwartungsgemäß ist auch der Lösungsmittelverbrauch und der Energieverbrauch gering. Abb. 5.3.16. zeigt die Ausbeutekurven über die total durchgesetzte CO_2 -Menge. Zur Erreichung eines Extraktionswirkungsgrades von 90 % benötigt man für 1500 g bis 3500 g etwa 60 kg CO_2 und für 5000 g etwa 100 kg CO_2 . Analog zur Rapsextraktion ist in Abb. 5.3.17. die Beladung über die Schütthöhe für verschiedene Zeiten aufgetragen. Am Beginn der Extraktion werden bei einer Schütthöhe von 300 mm die höchsten Beladungswerte erreicht. Die knapp unter 0,8 Gew% liegen. Bereits nach 90 Minuten sinkt die Beladung in der untersten Schicht unter 0,1 Gew%. Von 210 mm bis 420 mm ist wieder ein starker Anstieg bemerkbar. Nach 150 Minuten ist in den ersten drei Schichten der Extraktionsvorgang beendet. Der gleiche Zustand wird bei 5000 g erst nach 5 Stunden erreicht. Die Extraktionsausbeuten über die Schütthöhe bei verschiedenen Zeiten und die Ausbeuten über die Zeit bei verschiedenen Schütthöhen sind in Abb. 5.3.18. und Abb. 5.3.19 dargestellt.

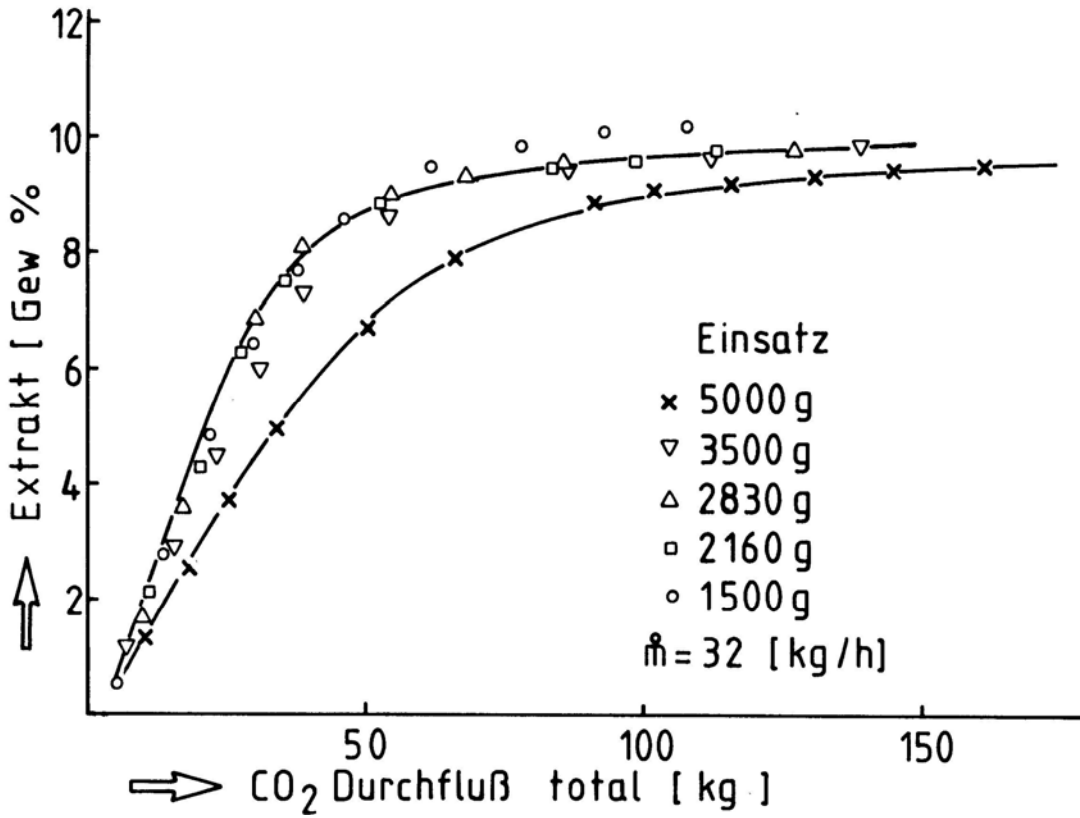


Abb. 5.3.16.: Extraktionsausbeuten von Rapsöl über die total durchgesetzte CO₂-Menge

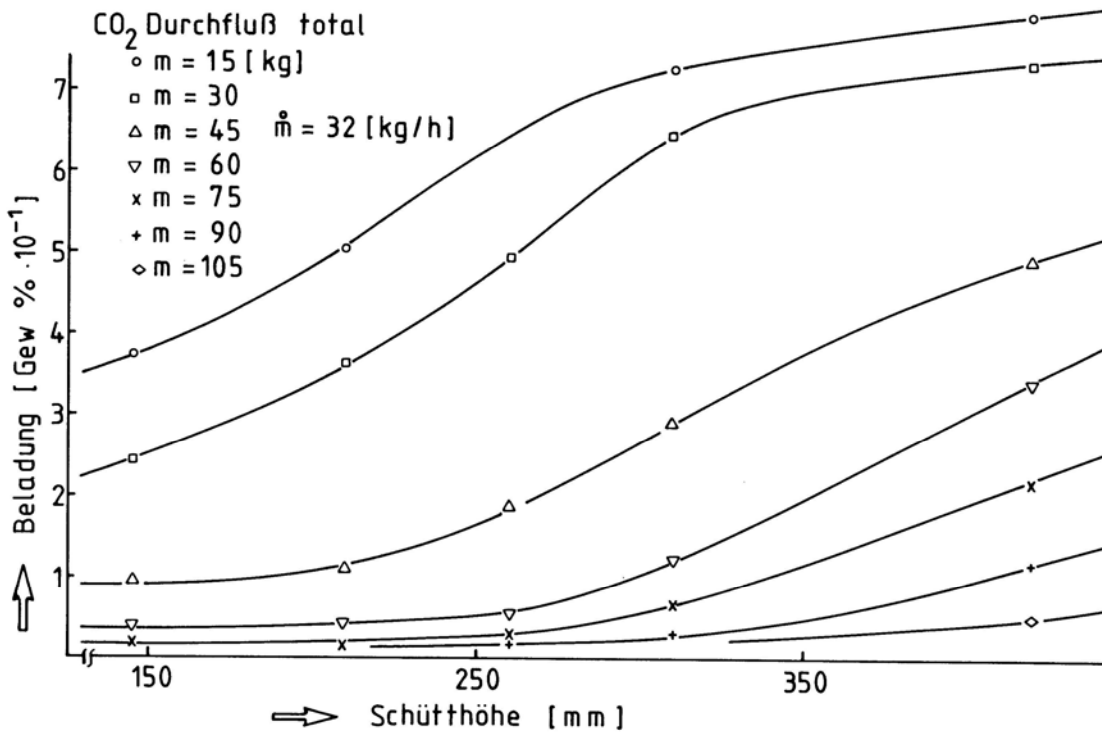


Abb. 5.3.17.: Beladung von Rapsöl über die Schütthöhe

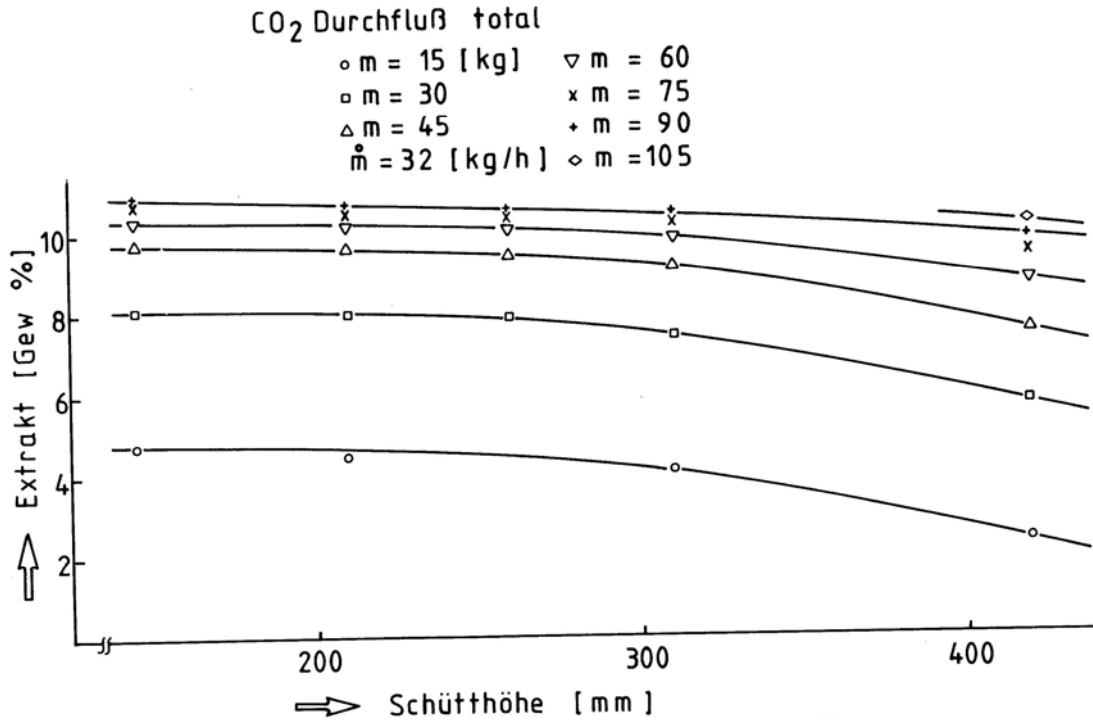


Abb. 5.3.18.: Extraktionsausbeuten von Rapsöl über die Schütthöhe

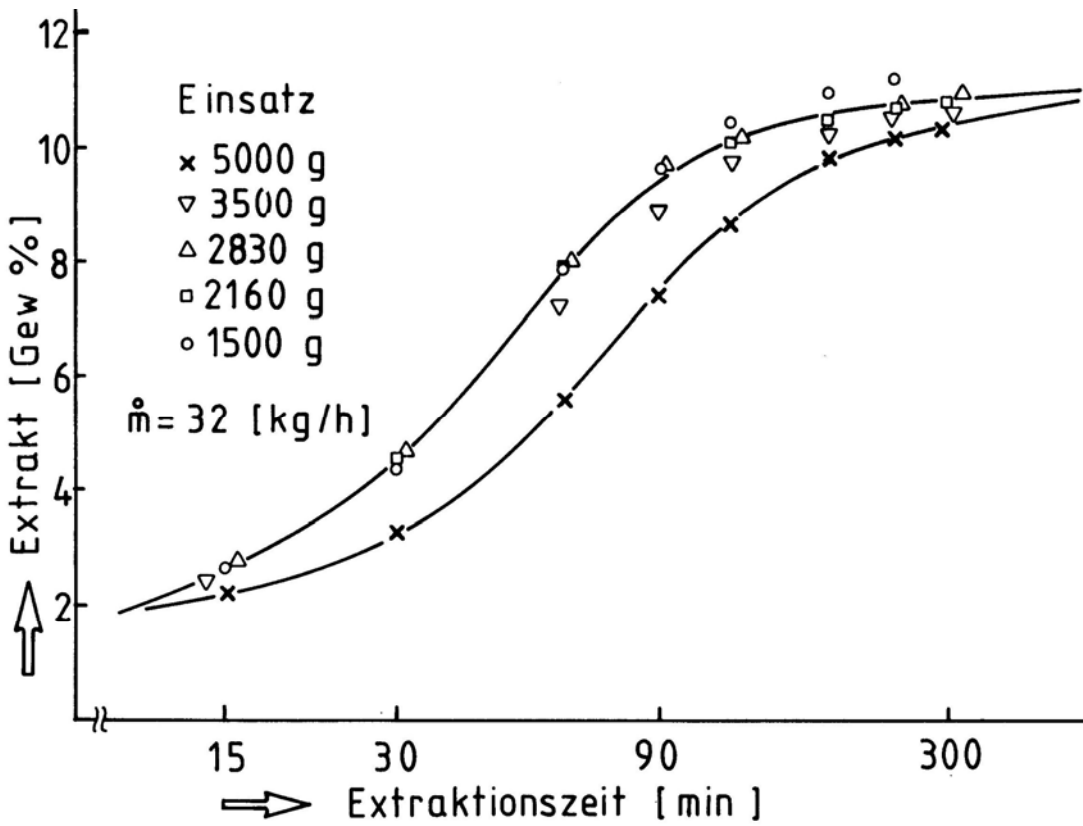


Abb. 5.3.19.: Extraktionsausbeuten von Rapsöl über die Extraktionszeit

5.3.4. Modellierung des Stoffaustausches

Durch die äußerst komplexen Vorgänge gibt es nur wenige Vorschläge zur Beschreibung einer Fest-Flüssig-Extraktion von Naturstoffen. Diese werden meist in kleinen Mengen und in möglichst universellen Anlagen erzeugt, so dass sich eine genauere Modellierung nicht lohnt. Die wenigen Produkte, die in vergleichbar mit der Großindustrie großen Mengen erzeugt werden, sind die pflanzlichen Öle aus Ölsaaten, Zucker aus Rübenschnitzel, die Entcoffeinierung aus Rohkaffee und tierische Fette oder Eiweißprodukte aus Tierkadavern oder Fischabfällen.

Für diese Produkte gibt es Modelle, die von einfachen empirischen Beziehungen bis zu rein theoretisch abgeleiteten Differentialgleichungen reichen. Eine einfache Übernahme von Modellen aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion ist nicht möglich. Durch die hohen Stoffaustauschwiderstände im Inneren des Feststoffes kann das instationäre Verhalten der Extraktion auf keinen Fall vernachlässigt werden. Weiters kann eine Blüte oder ein Blattstück nicht als homogene Masse betrachtet werden wie ein Flüssigkeitstropfen, sondern als komplexes Netzwerk von Zellen. Da im Auswaschteil der Wertstoff direkt mit dem Lösungsmittel in Kontakt steht, und im Diffusionsteil der Wertstoff erst durch die Zellmembran hindurchdiffundieren muss, benötigt man für die beiden verschiedenen Vorgänge verschiedene Stoffaustauschkonstanten. Ein brauchbares Stoffaustauschmodell muss daher in der Lage sein, den Stoffaustausch in Abhängigkeit von Zeit, Schütthöhe, Lösungsmitteldurchsatz und Konzentrationsgradienten (aufgeteilt in zwei $k_1 \cdot \Delta c + k_2 \cdot \Delta c$) ausreichend genau zu beschreiben. Werden alle diese Abhängigkeiten in eine Differentialgleichung gebracht, dann wird der mathematische Aufwand, diese Gleichung zu lösen, enorm hoch.

5.3.4.1. Übersicht über bekannte Stoffaustauschmodelle

5.3.4.1.1. Stoffaustauschmodell nach Brunner

Brunner G. stellt in /30/ zwei Modelle für das Extraktionsverhalten von Naturstoffen dar.

- a) Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Diffusion (z.B. Entcoffeinierung von Rohkaffee)
- b) Nur Auswaschung (z.B. Extraktion von Öl aus Raps).

Ad a):

Bei der Entcoffeinierung von Kaffee wurden folgende Annahmen getroffen.

- Die Bohnen werden nicht gemahlen, d.h. die Zellwände bleiben voll erhalten.
- Die Bohnen werden als äquivalente Kugeln betrachtet, wobei ein charakteristischer Durchmesser von 7 mm gewählt wird.
- Die charakteristische Stoffaustauschgeschwindigkeit liegt in der festen Phase.

Das Modell geht von der Beschreibung des Stoffaustausches einzelner Kugeln aus und transferiert dieses Verhalten auf das gesamte Festbett. Es beschreibt die Zeitabhängigkeit des Konzentrationsgradienten und die Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten vom Lösungsmitteldurchsatz.

Ad b):

Extraktion von Öl aus Raps.

Zum Unterschied zur Entcoffeinierung wurden hier folgende Annahmen getroffen:

- Das Rapskorn ist fein gemahlen.
- Die Zellwände sind größtenteils zerstört.
- Als charakteristischer Durchmesser wird 0,5 mm gewählt.
- Die Konzentrationsbereiche liegen wesentlich höher (im Feststoff 20 Gew% und im CO₂ 1 Gew%).

In der ersten Extraktionsphase (Auswaschzone) herrscht eine konstante Stoffaustauschgeschwindigkeit vor, d.h. eine lineare Abnahme der Feststoffbeladung mit der Zeit.

Die extrahierte Ölmenge (E) ergibt sich aus

$$E = k_s \cdot a_s \cdot V_t \cdot c_m$$

wobei k_s aus der Korrelation

$$Sh = 2 + 1,1 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{0,6} \quad 3 < Re < 3000$$

ermittelt werden kann.

k_s	Stoffübergangskoeffizient (m/sec)
a_s	spezifische Austauschfläche (m ² /m ³)
V_t	Bettvolumen (m ³)
Δc_m	mittlere Konzentrationsdifferenz (kg/m ³)
Sh	Sherwoodzahl
Sc	Schmittzahl
Re	Reynoldszahl

Dieses Modell ist nur auf die Auswaschzone beschränkt und macht keine Aussagen für den Bereich abnehmender Stoffaustauschgeschwindigkeit (Diffusionszone).

Zu ähnlichen Schlüssen kommt auch King M.B. /31/. Brunner und King sind bisher die einzigen, die sich mit dem Modellieren des Stoffaustausches für die Hochdruckextraktion befasst haben und darüber veröffentlicht haben.

5.3.4.1.2. Tomschke H. /32/: Extraktive Fest-Flüssig-Trennung

Der Modellansatz ist rein empirisch für die Extraktion von Ölsaaten in einem Karussellextraktor entwickelt worden. Die Analyse des Prozesses ergibt, dass etwa 35 Parameter, die in komplexer Weise miteinander verknüpft sind, den Extraktionsvorgang beeinflussen. Das Modell beschreibt den zeitlichen Verlauf der Ölabbau im Feststoff. ($Q(t)$)

Die beiden Extraktionsphasen werden in exponentieller Darstellung durch die Hilfsfunktion Q_1 und Q_2 ausgedrückt.

$$Q_1 = \alpha \cdot Q(t) \cdot e^{c_1 \cdot 0(t)} \qquad Q_2 = \beta \cdot Q(t) \cdot e^{c_2 \cdot 0(t)}$$

α , β , c_1 und c_2 sind frei wählbare Koeffizienten, die durch Anpassung der Funktion Q_1 und Q_2 an die Messergebnisse bestimmt werden. Die Zunahme der Beladung des Lösungsmittels beim Durchströmen des Saatbettes wird durch eine weitere Funktion $g(y)$ berücksichtigt. Da für die HDE noch ein Parameter für die Lösungsgeschwindigkeit notwendig wäre, ist dieser rein empirische Ansatz kaum für dieses Verfahren anwendbar.

5.3.4.1.3. Rein P.W. /33/: Extraktion von Zucker aus Rübenschnitzel

Das Modell geht von den folgenden Voraussetzungen aus:

- Die Konzentration der Flüssigkeit am Eintritt ist konstant
- Es wirken nur Gravitationskräfte auf die Flüssigkeit
- Pfropfenströmung
- Einheitliche Zusammensetzung des Feststoffes

Auch dieses Modell beschreibt den Stoffaustausch mit zwei getrennten Koeffizienten.

K_1 : Stoffaustauschkoeffizient für den Auswaschvorgang (aufgebrochene Zellwände)

K_2 : Stoffaustauschkoeffizient für den Diffusionsvorgang (geschlossene Zellen, niedrige Extraktionsgeschwindigkeit)

K_1 ist von der Temperatur relativ unabhängig und verkehrt proportional zur Oberfläche des Einsatzproduktes. K_2 ist analog dem Diffusionskoeffizienten mehr oder weniger stark von der Temperatur abhängig.

Der Anteil der gut aufgeschlossenen Zellen im Verhältnis zum gesamten Einsatzmaterial wird mit α bezeichnet, welcher aus dem displaceability index bestimmt wird.

Die abgeleitete Differentialgleichung enthält alle wichtigen Abhängigkeiten, die zur Beschreibung eines Extraktionsproblems von Naturstoffen notwendig sind. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt mittels Laplace-Transformation. Auf Grund der zahlreichen Ableitungen erfordert die Rücktransformation einen äußerst hohen mathematischen Aufwand. Eine Anwendung des Modells ist praktisch nur mit einem entsprechenden Computerprogramm möglich. Da weder die Rücktransformation noch ein Computerprogramm zu diesem Modell verfügbar sind, kann keine Aussage über die Anwendbarkeit des Modells auf die HDE gemacht werden. Zur Lösung der Laplace-Transformation wurde an der Universität Natal (Südafrika) eine Dissertation verfasst. P. W. Rein (1972).

Diese letztgenannten Modelle wurden bisher nur für die konventionelle Naturstoffextraktion getestet. Das Übertragen dieser Modelle auf die HDE ist auf Grund der aufwendigen Messmethoden äußerst schwierig. Weiters ist der Lösungsmitteldurchsatz bei Normaldruckverfahren

vom Feinheitsgrad des Einsatzproduktes abhängig, während bei der HDE auf Grund der niedrigen Zähigkeit des Lösungsmittels, dieses in weiten Grenzen variiert werden kann.

5.3.4.2. Das Trocknungsmodell /34/

Während bei der konventionellen Feststoffextraktion die extrahierte Substanz mit dem Lösungsmittel in jedem Verhältnis mischbar ist, gibt es bei der HDE Grenzen für die Beladung (Kapitel 5.2.). Weiter ist der Stoffaustausch in zwei Zonen (Auswaschzone und Diffusionszone) geteilt. Diese und weitere Ähnlichkeiten legen den Schluss nahe, die HDE mit den Trocknungsprozessen zu vergleichen. Ein Modell, welches Aussagen über den örtlichen und zeitlichen Verlauf der Feuchtigkeitsabnahme bei der Trocknung beschreibt, ist im Buch von O. Krischer „Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik“ ausführlich behandelt. Für den Stoffaustausch werden dabei wieder zwei Abschnitte unterschieden.

- a) Bereich konstanter Trocknungsgeschwindigkeit (Verdunstung an der Oberfläche)
- b) Bereich abnehmender Trocknungsgeschwindigkeit (Dampfdiffusion)

Die übergehende Dampfmenge ist

$$\dot{m}_D \cdot dA = dA \frac{\beta}{R_D \cdot T} (p_{D0} - p_{DL}) \quad 5.3.1.$$

Mit einer Zunahme der Luftfeuchte x und einer entsprechenden Abnahme der Gutsfeuchte X im Volumenelement dV des Gutes erhält man für den Stoffaustausch

$$\dot{m}_D \cdot dA = \dot{m}_L \cdot dx = -dV \cdot \rho_s \frac{dX}{dt} \quad 5.3.2.$$

$$x = \frac{M_D \cdot P}{M_L \cdot p - p_D} = \frac{M_D}{M_L} \cdot \frac{P_D}{p} \quad 5.3.3.$$

Die Dichte der trockenen Luft ist

$$\rho_L = \frac{P}{R_L \cdot T} \quad 5.3.4.$$

$$\frac{x_0 - x}{x_0 - x_e} = e^{\left(-\frac{\beta \cdot \rho_L \cdot A}{\dot{m}_L}\right)} \quad 5.3.5.$$

Für den ersten Trocknungsabschnitt ist die Trocknungsgeschwindigkeit direktproportional der Dampfdruckdifferenz bzw. Luftfeuchtedifferenz.

$$\frac{\dot{m}_{DI}}{\dot{m}_{DI,e}} = \exp\left(-\frac{\beta \cdot \rho_L \cdot A}{\dot{m}_L}\right) \quad 5.3.6.$$

5.3.4.2.1. Analogiebetrachtungen der physikalischen Vorgänge bei der Trocknung und der HDE /35/

	Trocknung	HDE
Bereich mit konstanter Stoffaustauschgeschwindigkeit	Oberflächenverdunstung	Auswaschvorgang
Bereich mit abnehmender Stoffaustauschgeschwindigkeit	Dampfdiffusion	Diffusionsvorgänge

Für die beiden Verfahren gelten ähnliche Stoffaustauschgeschwindigkeits- / Beladungsverlaufskurven.

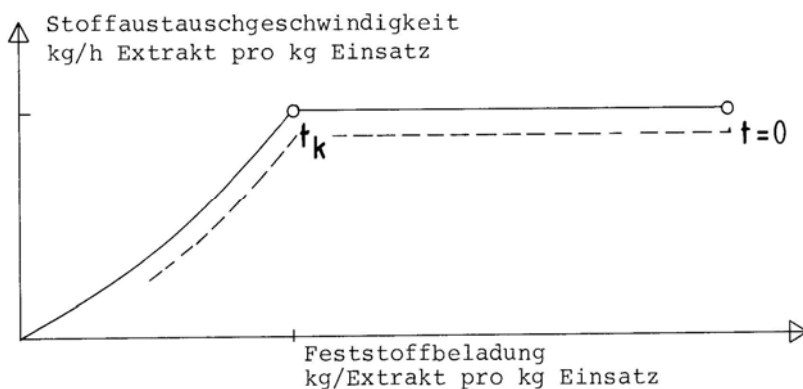


Abb. 5.3.20.: Verlaufskurve der Stoffaustauschgeschwindigkeit

Trocknung	Hochdruckextraktion
X Beladung (Feuchte des Trockengutes)	R Extraktgehalt des Feststoffeinsatzes
X_o Beladung bei $t = 0$	R_0 Extraktgehalt bei $t = 0$
X_K Beladung am Knickpunkt	R_K Extraktgehalt am Knickpunkt
X_{gl} Beladung bei Gleichgewicht	R_{gl} Extraktgehalt beim Gleichgewicht
$\eta = \frac{X - X_{gl}}{X_K - X_{gl}}$ dimensionslose Beladung	$r = \frac{R(t)}{R_K}$ dimensionsloser Extraktgehalt
\dot{m}_D Trocknungsgeschwindigkeit	\dot{R} Extraktionsgeschwindigkeit
$v = \frac{\dot{m}_D}{\dot{m}_{DI}}$ dimensionslose Trocknungsgeschwindigkeit	$v = \frac{\dot{R}}{\dot{R}_I}$ dimensionslose Extraktionsgeschwindigkeit
$\pi = \frac{p_D'' - p_{DL}}{p_D'' - p_{DLe}}$ dimensionslose Partialdruckdifferenz	$\pi = \frac{c'' - c_E}{c'' - c_{Ee}}$ dimensionslose Konzentrationsdifferenz
p_D'' Dampfdruck bei Gleichgewicht	c'' Gleichgewichtsbeladung des Lösungsmittels
p_{DL} Dampfdruck der Luft	$c_E(t, z)$ Beladung des Lösungsmittels
p_{DLe} Dampfdruck am Eintritt	c_{Ee} Beladung des Lösungsmittels am Eintritt
$\xi = \frac{\beta \cdot \rho_L A}{\dot{m}_L}$ dimensionslose Austauschfläche	$z = \frac{\beta \cdot \rho_E A}{\dot{m}_E}$ dimensionslose Ortskoordinate
\dot{m}_L Luftdurchsatz	\dot{m}_E spezifischer Lösungsmitteldurchsatz

$$\int_{r_1}^r \frac{dr}{v(r)(r_0 - r)} = \int_{z_1}^z dz$$

5.3.11.

Falls $v(r)$ nicht analytisch gegeben ist, kann die Lösung graphisch erfolgen. Zur Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit der Feststoffbeladung r an einer beliebigen Stelle muss die zeitliche Abhängigkeit von z_K bekannt sein.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Knickpunktes ergibt sich durch Differenzierung von Gleichung 5.3.12. nach τ .

$$\int_{r(z_0)}^1 \frac{dr}{v(r) \cdot (r_0 - r)} = \int_z^{z_K} dz \quad 5.3.12.$$

Die Lösung hat die Form

$$\tau = \int_0^{z_K} (r_0 - r(o, \tau)) dz_K \quad 5.3.13.$$

Während bei der Trocknung die Feuchtigkeitsverteilung im Gut in Abhängigkeit der Zeit von Interesse ist, will man bei der HDE das Ausbeute/Zeit-Verhalten bei verschiedenen Schütthöhen ermitteln.

5.3.4.2.2. Anpassung des Trocknungsmodells an die HDE

Ziel des Modells ist es, mit den in Laborversuchen gemessenen Ausbeute/Zeit-Kurven oder Extraktionsverlaufskurven (EVK) Aussagen über das allgemeine Extraktionsverhalten machen zu können. Da das Modell sowohl die Abhängigkeit der Extraktionsausbeute über die Zeit, als auch über die Schütthöhe behandelt, könnte ein Hochrechnen von Schütthöhen im Labormaßstab auf technische Schütthöhen durchaus möglich sein.

Mit $A = a_0 V, V = A_\phi x$ $a_0 =$ spezifische Austauschfläche m^2/m^3

kann für z auch geschrieben werden

$$z = \frac{\beta \cdot a_0 \cdot \rho_E \cdot A_0}{\dot{m}_E} \cdot x \quad 5.3.7.$$

Durch Einsetzen der dimensionslosen Größen in die Trocknungsgeschwindigkeitsgleichung und deren Adaptierung für die HDE erhält man die gekoppelten Differentialgleichungen.

$$\frac{\partial r}{\partial \tau} = \frac{\delta \pi}{\delta z} = -v \cdot \pi \quad 5.3.8.$$

Durch Eliminierung von π erhält man die Differentialgleichung der örtlichen und zeitlichen Verteilung der Extraktbeladung des Feststoffes im Extraktor.

$$\frac{\partial^2 r}{\partial \tau \partial z} - \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dr} \cdot \frac{\partial r}{\partial \tau} \cdot \frac{\partial r}{\partial z} + v \frac{\partial r}{\partial z} = 0 \quad 5.3.9.$$

Eine Lösung dieser Differentialgleichung hat die Form

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial r}{\partial z} + r = r(z, \tau = 0) \quad 5.3.10.$$

$r(z, \tau = 0)$ ist die Extraktbeladung des Einsatzes vor Beginn der Extraktion, wenn eine gleichmäßige Anfangsverteilung vorausgesetzt werden kann.

Durch Trennung der Variablen lässt sich die Differentialgleichung unmittelbar integrieren und erhält die Form

Die wichtigsten Parameter dafür sind:

- Aufschlussart und Korngrößenverteilung des Feststoffes
- Einsatzmenge m_s
- Lösungsmitteldurchsatz \dot{m}_E
- Extraktordurchmesser d_E
- Extraktbeladung des Einsatzes R_0
- Knickpunktparameter t_K, R_K

Wie vom Gesamtkonzept gefordert, gehen die thermodynamischen Bedingungen und die Lösungsmiteleigenschaften nicht ins Modell ein. Weiters wird angenommen, dass immer unbeladenes Lösungsmittel in den Extraktor geleitet wird. Aus den Extraktionsversuchen, die mit verschiedenen Einsatzmengen m_s und Lösungsmitteldurchsätzen durchgeführt werden, erhält man ein Ausbeute/Zeit-Diagramm, welches angibt, wie viel Gew% Extrakt zu einer bestimmten Zeit extrahiert wird.

Die mittlere Extraktbeladung des Einsatzes ergibt sich aus der Gesamtbilanz

$$R_m = A\infty - A \quad 5.3.13.$$

Wird für die Extraktion frischer Einsatz eingesetzt, dann erreicht der Feststoff nach einer gewissen Zeit an der Stelle des höchsten Konzentrationsgradienten die Knickpunktbeladung R_K . Diese gibt jene Grenzbeladung an, bei der die Auswascheffekte in Diffusionsvorgänge übergehen. Sobald die unterste Schicht die Knickpunktbeladung erreicht hat, ist für diese die Auswaschzone beendet und der Knickpunkt wandert entlang der Schütthöhe hinauf.

Bei kleinen Einsatzmengen ($m_s \rightarrow 0$) entspricht die mittlere Beladung der örtlichen ($R_s \triangleq R_m$) und es lassen sich daraus die Knickpunktparameter t_K und R_K bestimmen. t_K ist die Zeit bis zur Erreichung des Knickpunktes in der ersten Schicht. Würde die Extraktion nach dem Knickpunkt mit derselben Geschwindigkeit weitergehen, so würde man die fiktive Zeit t_F benötigen.

$$t_F = t_K / (r_0 - 1) \quad 5.3.14.$$

t_F wird zur Berechnung der dimensionslosen Zeit herangezogen.

$$\tau = \frac{t}{t_F} \quad 5.3.15.$$

Wird nun die differenzierte Form der Ausbeute/Zeit-Kurve durch die konstante Austauschgeschwindigkeit der Auswaschzone dividiert, so erhält man die dimensionslose Austauschgeschwindigkeit v .

Die Extraktionsverlaufskurve $v(r)$ bekommt man durch Auftragen der dimensionslosen Austauschgeschwindigkeit über die dimensionslose Feststoffbehandlung.

5.3.4.2.3. Lösungsablauf zur Anwendung des Modells

Ausgehend von der Differentialgleichung 5.3.9. kann durch Trennung der Variablen und anschließender Integration die Lösung für die verschiedenen Zonen gefunden werden. Zur Veranschaulichung soll nochmals Gleichung 5.3.11. angeschrieben werden.

$$\int_{r_1}^r \frac{dr}{v(r)(r_0 - r)} = \int_{z_1}^{z_r} dz \quad 5.3.11.$$

Lösung des Integrals für die Auswaschung.

Für diesen Betrieb gilt:

$$1 < r < r_0 \text{ und } v = 1$$

Für den örtlichen und zeitlichen Feststoffbeladungsverlauf ergibt sich

$$r(z, \tau) = r_0 - \tau \cdot e^{-z} \quad 5.3.16.$$

In einer bestimmten Schicht ($z = \text{konst.}$) ist

$$r(\tau) = r_0 - k \frac{t}{t_F} \quad 5.3.16.a)$$

An einer bestimmten Zeit t_1 , wie aus 5.3.16. ersichtlich ist, nimmt die Beladung entlang der Schütthöhe nach einer e-Funktion zu.

$$r(z) = r_0 - \frac{t_1}{t_F} \cdot e^{-z} \quad 5.3.17.$$

Lösung des Integrals für die Diffusion.

In diesem Bereich gilt $0 < r < 1$ und $v < 1$. Gleichung 5.3.11 mit den zugehörigen Grenzen lautet dann

$$\int_r^1 \frac{dr}{v(r)(r_0 - r)} = \int_z^{z_k} dz \quad 5.3.11.a)$$

Ist $v(r)$ durch eine mathematische Beziehung gegeben, kann das Integral geschlossen gelöst werden, wie für den Sonderfall $v(r) = r$. Für eine EVK, die nur punktweise angegeben ist, kann das Integral durch graphische Integration gelöst werden.

Lösung für den Sonderfall $v(r) = r$ (lineare EVK)

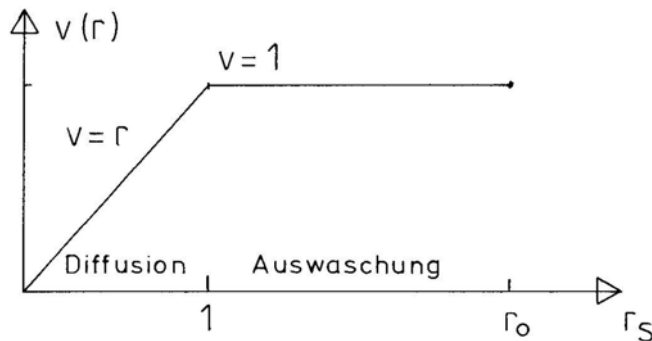


Abb. 5.3.21.: EVK für den Sonderfall $v(r) = r$

Wie Abb. 5.3.21. zeigt, lässt sich die Differentialgleichung 5.3.11. geschlossen lösen.

Die Integration von

$$\int_{r_1}^r \frac{dr}{r(r_0 - r)} = \int_{z_1}^z dz \quad 5.3.11.b)$$

ergibt mit $r_1 (z_1 = 0) = 1$ die Lösung

$$z(r_s) = \frac{1}{r_0} \cdot \ln \frac{r_0 - r_s}{(r_0 - 1) \cdot r_s} \quad 5.3.18.$$

oder deren Umkehrfunktion

$$r_s(z) = \frac{r_0}{1 + \tau_K \cdot e^{z r_0}} \quad 5.3.19.$$

Die Berechnung der Zeitabhängigkeit $\tau(z)$

$$d\tau = (r_0 - r_s(z))dz \quad 5.3.13.a)$$

In 5.3.19. eingesetzt und integriert ergibt

$$\tau - \tau_1 = \ln \frac{1 + \tau_K \cdot e^r o^{-z}}{1 + \tau_K \cdot e^r o^{-z_1}} \quad 5.3.20.$$

Für die Gesamtberechnung der Feststoffbeladung in Abhängigkeit von Ort und Zeit bekommt man

$$r_s(\tau, \Delta z) = \frac{r_0}{1 + (r_0 \cdot e^{\tau - \tau} K - 1) \cdot e^{-r_0 \cdot \Delta z}} \quad 5.3.21.$$

Zur Berechnung von $r_m(\tau, \Delta z)$ wird allgemein die Feststoffbeladung der Schicht über die Schütthöhe integriert.

$$r_m = \frac{1}{\Delta z} \int_{z_1}^{z_2} r_s dz \quad 5.3.22.$$

Mit der mittleren Feststoffbeladung in Abhängigkeit von τ und Δz kann für jede beliebige Zeit und beliebige Einsatzmenge die Ausbeute berechnet werden, so lange die Annahme einer linearen EVK gilt.

Graphische Ermittlung der Ausbeute/Zeit-Kurve

In den meisten praktischen Fällen ist die EVK keine Gerade, sondern eine beliebige Kurve, die durch n-Punkte gegeben ist. Die Ermittlung des Konzentrationsverlaufs im Diffusionsbereich erfolgt für diesen Fall am besten auf graphischem Weg. Der genaue Lösungsweg dieser Berechnung ist in der Diplomarbeit Hopf ausgeführt. Um den großen Rechenaufwand für die zahlreichen Messpunkte zu reduzieren, wurde für die Berechnung des Konzentrationsverlaufes $r_{s(z)}$ ein EDV-Programm erstellt. Die graphische Integration erfolgt näherungsweise nach der Trapezmethode. Da die Funktion $r_s(z^+)$ durch n-Punkte gegeben ist, und damit der gesam-

te Bereich mathematisch beschreibbar ist, wurde für die Zwischenräume eine Angleichfunktion gesucht. Mit dieser Angleichfunktion kann der weitere Rechenweg mathematisch erfolgen. Zur Reduzierung des mathematischen Aufwandes wurden möglichst einfach Funktionen ausgewählt.

$$y = a / x + b \quad 5.3.23.a)$$

$$y = a / x^2 + b \quad 5.3.23.b)$$

$$y = (a / x) + (b / x^2) + c \quad 5.3.23.c)$$

$$y = a \ln((b - x) / cx) \quad 5.3.23.d)$$

Damit der gesamte Bereich der Funktion $r_s(z)$ durch Angleichfunktionen beschreibbar ist, wird die Funktion $r_s(z)$ in Teilbereiche zerlegt. Für alle diese Teilbereiche werden die Koeffizienten der jeweiligen Angleichfunktion bestimmt. Diese werden dann in die Gleichung 5.3.13. eingesetzt und integriert.

Einfluss von Extraktordurchmesser, Lösungsmitteldurchsatz, Stoffdurchgangskoeffizient und Stoffaustauschfläche. Bei den bisherigen Betrachtungen wurden die Größen $d_E, \dot{m}_E, \rho_E, \rho_s$ bzw. $(k \cdot a_0)$ nicht direkt in den Formeln verwendet, sondern sie sind im Faktor w enthalten

$$w = \frac{\beta \cdot a_0 \cdot \rho_E}{\dot{m}_E \cdot \rho_s} = \frac{(k \cdot a_0) \cdot q}{\dot{m}_E} (1/kg) \quad 5.3.24.$$

Die Gleichung 5.3.24. zeigt, dass w bei $q = \text{konst.}$ ($q = \rho_E / \rho_s$) nur noch vom Lösungsmitteldurchsatz \dot{m}_E und vom Produkt aus Stoffdurchgangskoeffizient mal der spezifischen Stoffaustauschfläche $(k \cdot a_0)$ abhängig ist. Die Querschnittfläche des Extraktors ist implizit in der Einsatzmasse enthalten.

$$m_s = x \cdot A_\emptyset \cdot \rho_s \quad 5.3.25.$$

Wenn w bekannt ist, kann $k \cdot a_0$ aus Gleichung 5.3.24. berechnet werden.

Der Faktor w wird entweder graphisch oder mit dem EDV-Programm bestimmt. Eine Analyse der $k \cdot a_0$ -Werte zeigt, welche Auswirkungen dieser Faktor auf die Extraktionsgeschwindigkeit hat. Eine Erhöhung des $k \cdot a_0$ -Wertes beschleunigt in erster Linie die Auswaschzone (d.h. t_K wird kleiner). In diesem Punkt stimmt das Modell auch mit den Ansätzen von Brunner und King überein.

Durch den im Verhältnis zum Lösungsmitteldurchsatz großen Durchmesser des Extraktors, können nur kleine Lösungsmittelgeschwindigkeiten erreicht werden. Die Leerrohrgeschwindigkeiten betragen bei einer Dichte für CO_2 von 885 kg/m^3

Lösungsmitteldurchsatz	Leerrohrgeschwindigkeit
10 kg/h	0,138 mm/s
20 kg/h	0,276 mm/s
32 kg/h	0,442 mm/s

Bei diesen kleinen Lösungsmittelgeschwindigkeiten bleiben die $k \cdot a_0$ -Werte ungefähr konstant.

5.3.4.2.4. EDV-Programm zur Ermittlung des Ausbeute/Zeit-Verhaltens

Wie schon mehrmals erwähnt, wurde ein EDV-Programm erstellt, um das Trocknungsmodell effizient einsetzen zu können. Das Auswählen der Angleichfunktionen und die graphische Integration würde ohne Rechenanlage viel Zeit in Anspruch nehmen.

a) Extraktionsverlaufskurve $v(r)$

16 Wertepaare r und v

b) Experimentelle Werte für die Ausbeute $A(t, m_s)$

Es können bis zu 6 gewählte Zeitpunkte (t), 3 verschiedene Einsatzmengen (m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}) und die dazu gemessenen Extraktmengen eingegeben werden.

Diese Werte werden im Diagramm wiedergegeben und gestatten somit den direkten Vergleich von experimentellen Daten mit dem Modell.

c) Feststoffbeladung, Knickpunktparameter, Lösungsmitteldurchsatz

Die Extraktbeladung des Einsatzes wird in $kg/kg \cdot 10^3$, der Knickzeitpunkt in Stunden, die Knickpunktbeladung in $kg/kg \cdot 10^3$, Einsatz und Lösungsmitteldurchsatz in kg/h angegeben. Unter der Annahme eines konstanten Wertes für $k \cdot a_0$ kann auch auf andere Lösungsmitteldurchsätze geschlossen werden.

d) Einsatzmengen m_s

Es können bis zu 3 Einsatzmengen eingegeben werden, für die das Programm die Ausbeute/Zeit-Kurven errechnet und zeichnet.

Beschreibung der einzelnen Programmsegmente.

a) Optimierung des Faktors $w(m_s, m_E)$

Entweder ist w vorgegeben, wenn z.B. keine Versuchsdaten vorhanden sind, oder w wird nach Gleichung

$$SU = \sum_{i=1}^n (a_{vi} - \frac{\tau_K}{w(m_{si} - m_0)} (1 - e^{-w(m_{si} - m_0)}))^2 \quad 5.3.26.$$

SU: Summe der Quadrate mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert.

b) Berechnung des Konzentrationsprofils $z(r)$

c) Angleichfunktion und Koeffizientenbestimmung

Die $z(r)$ -Werte werden mit 3 Angleichfunktionen beschrieben.

d) Punktweise Berechnung der Ausbeute/Zeit-Kurven

e) Plotten der Ausbeute/Zeit-Kurven

f) Berechnung und Plotten des Konzentrations/Ausbeute-Zeitdiagramms

5.3.4.2.5. Zusammenfassung des Trocknungsmodells (Übereinstimmung mit den experimentellen Daten)

Zum Schluss sollen nochmals alle Voraussetzungen und Annahmen für das Modell zusammengefasst werden.

- a) Geometrische Ähnlichkeit der Extraktionsverlaufskurven für verschiedene Lösungsmitteldurchsätze \dot{m}_E und Extraktordurchmesser A_ϕ .
- b) Konstante Knickpunktbeladung für verschiedene \dot{m}_E und A_ϕ .
- c) Der Lösungsmiteleintritt ist über den gesamten Extraktorquerschnitt gleichmäßig verteilt.
- d) Konstanter Querschnitt über die gesamte Schütthöhe.
- e) Einsatz von unbeladenem Lösungsmittel.
- f) Pfropfenströmung durch den gesamten Extraktor.

Dazu kommt noch das adiabate Verhalten des Extraktors beim Anfahren, welches in der ersten halben Stunde ein unreproduzierbares Verhalten verursacht.

Das Modell ist in erster Linie mit den Daten aus den Rapsversuchen getestet worden. Durch eine Variation von t_K und R_K und der EVK kann eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell gefunden werden. Die beste Übereinstimmung Modell/Experiment wurde mit den Annahmen $t_K = 0,8$ (h), $R_K = 130 \text{ kg/kg} \cdot 10^{-3}$, und in EVK 1 erzielt.

Im folgenden sollen nun einige Ergebnisse dargestellt werden. Abb. 5.3.22. zeigt die gerechnete Feststoffbeladung über die Zeit verglichen mit den experimentellen Werten bei einem Lösungsmitteldurchsatz von 32 kg/h.

Abb. 5.3.23. zeigt den Vergleich der gerechneten Ausbeutekurven mit den experimentellen Werten bei 20 kg/h.

Abb. 5.3.24. zeigt den Vergleich von gerechneten und experimentellen Werten bei kleinen Einsatzmengen (z.B. 0,19 kg) und einem Lösungsmitteldurchsatz von 18,5 kg/h.

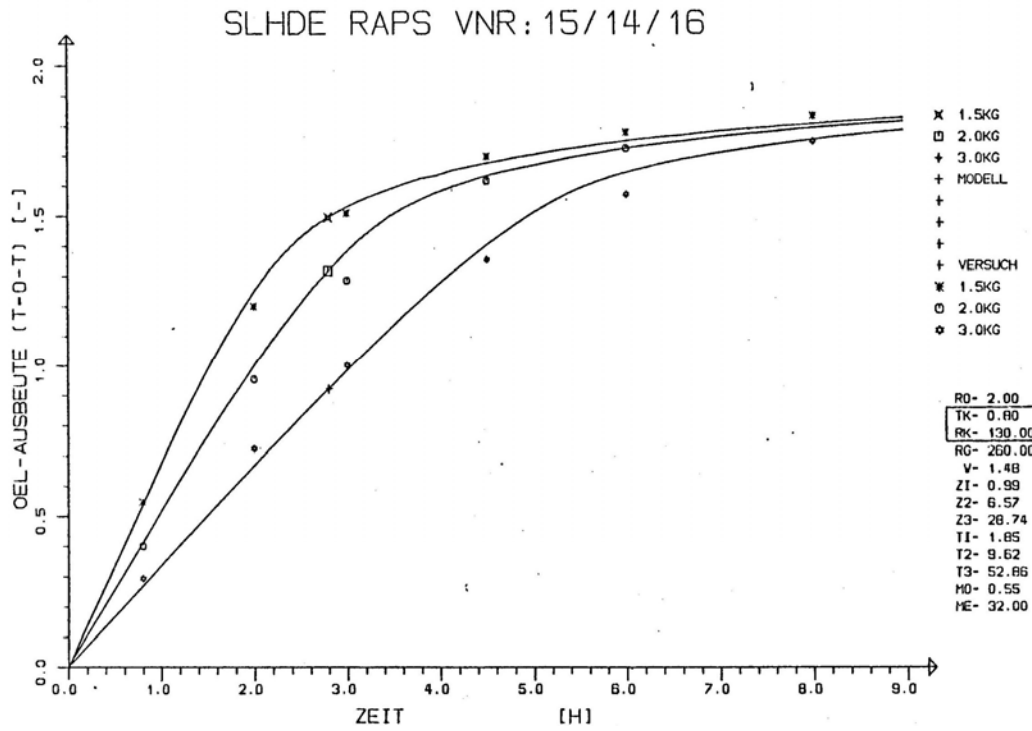


Abb. 5.3.22. Vergleich der experimentellen Werte mit den gerechneten (Stoffaustauschmodell)

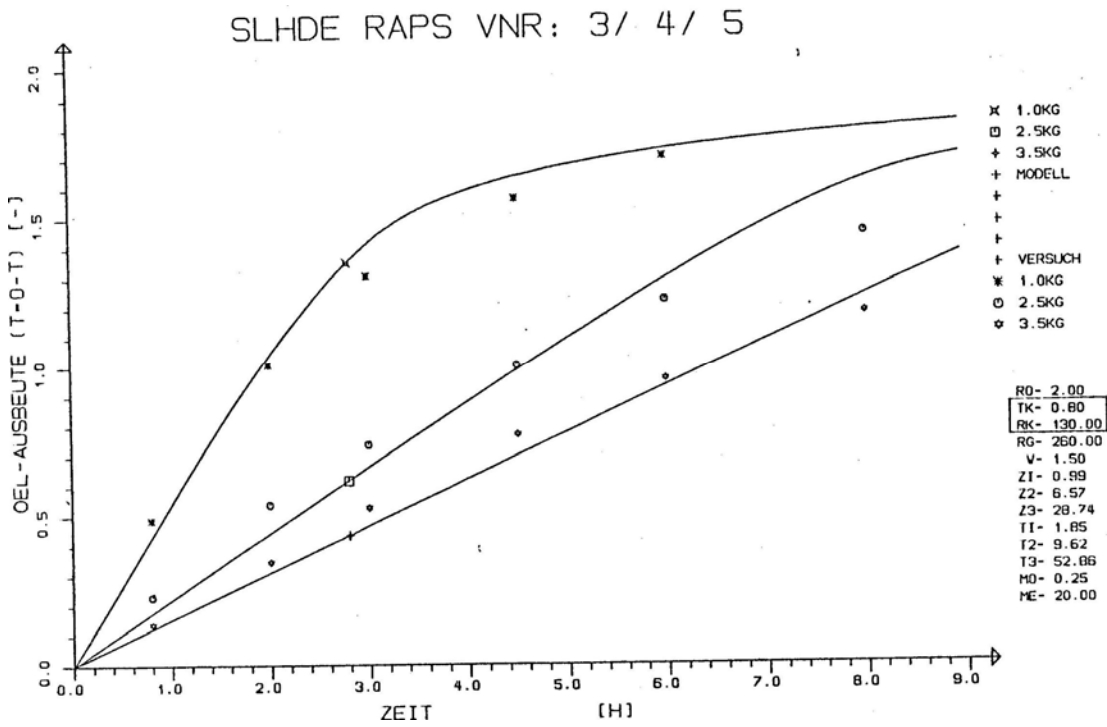


Abb. 5.3.23. Vergleich der experimentellen Werte mit den gerechneten (Stoffaustauschmodell)

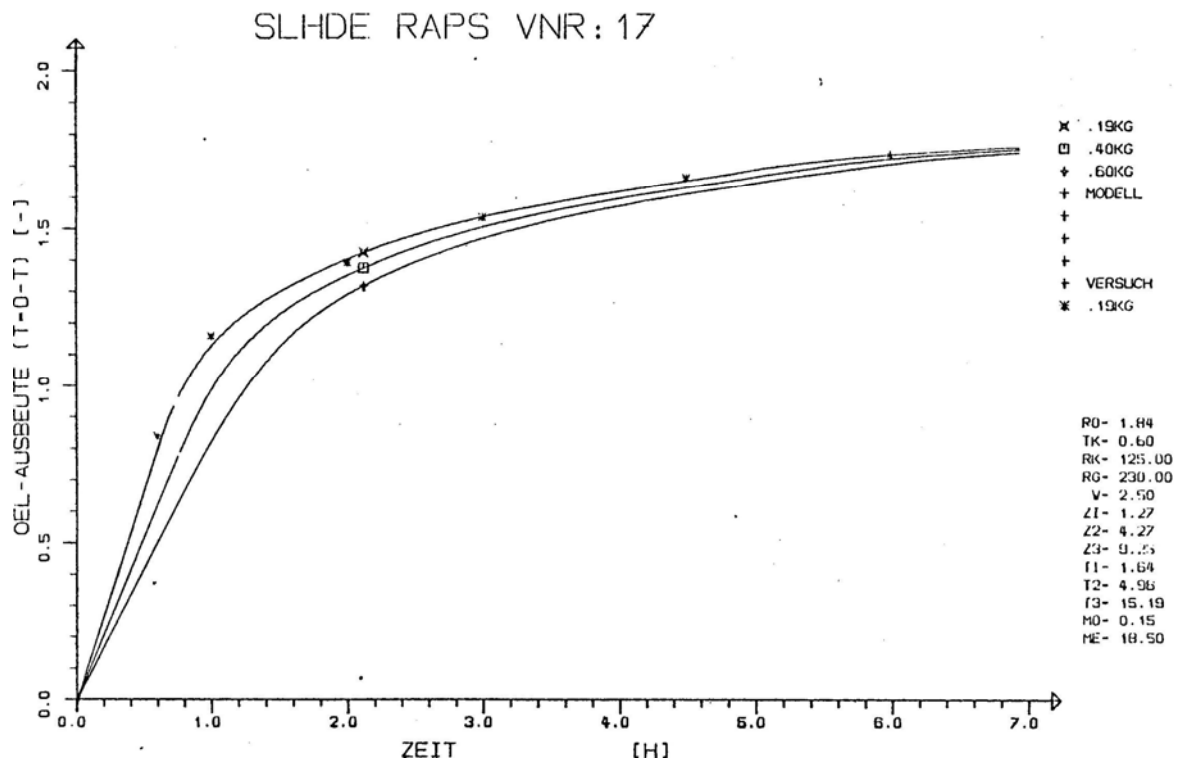


Abb. 5.3.24. Vergleich der experimentellen Werte mit den gerechneten (Stoffaustauschmodell)

5.4. Kreisprozess der HDE im T-s-Diagramm

Als vierter Hauptparameter wird der optimale Prozess im T-s-Diagramm ermittelt. Darunter versteht man jenen Kreisprozess unter den vielen möglichen, der den geringsten Energieverbrauch aufweist. Im Unterschied zur konventionellen Extraktion, wo das Lösungsmittel weit unter dem kritischen Punkt eingesetzt wird und die Prozessführung im T-s-Diagramm vorgegeben und kaum variierbar ist, gibt es in der Hochdruckextraktion besonders im überkritischen Bereich zahlreiche mögliche Prozessführungen.

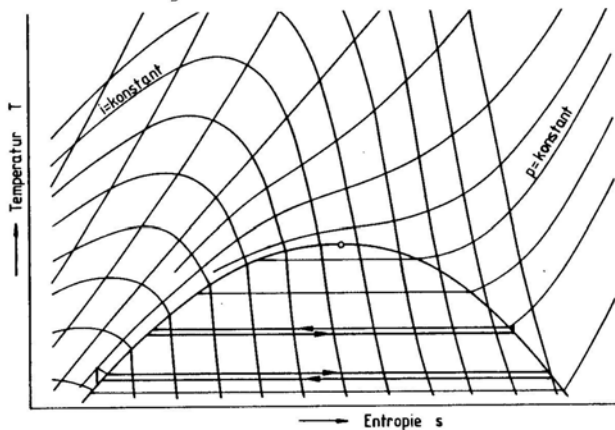


Abb. 5.4.1.: Prozessführung einer konventionellen Extraktion

Die Optimierung des Kreisprozesses beim HDE-Verfahren wirkt sich in entscheidender Weise auf den Energieverbrauch des Verfahrens aus [36, 37, 8]. Mit der Bestimmung der thermodynamischen Zustände im Extraktor und im Abscheider erhält man die beiden Eckpunkte des Kreisprozesses. Bei allen technischen Verfahren ist die Enthalpie im Abscheider größer oder gleich der Enthalpie im Extraktor. Die Stoffaustauschuntersuchungen ergeben, wie viel CO_2 für einen bestimmten Extraktionsprozess benötigt wird. Da diese Lösungsmittelmenge im Kreislauf geführt werden muss, ergibt die Lösungsmittelmenge pro Zeit mal den Energiekosten, die das Lösungsmittel für seinen Kreislauf verbraucht, die Betriebskosten pro Zeiteinheit für den Kreisprozess. Während bei der konventionellen Extraktion die Möglichkeit besteht, das beladene Lösungsmittel nach der Extraktion zu lagern und zu einem späteren Zeitpunkt getrennt aufzuarbeiten, muss bei der HDE das Lösungsmittel sofort regeneriert und im Kreislauf geführt werden. Ein Speichern des beladenen Lösungsmittels ist auf Grund des hohen Druckes wirtschaftlich nicht realisierbar. Das Ziel dieser Parameteroptimierung ist, die Berechnung der minimalen Energiekosten (elektrische Energie, Dampfenergie), die 1 kg oder eine t CO_2 für seinen Kreisprozess benötigt.

5.4.1. Pumpen und Verdichterprozess im T-s-Diagramm

In Abb. 5.4.2. sind die beiden Hauptprozessarten, der Pumpenprozess und der Verdichterprozess im T-s-Diagramm dargestellt. Die thermodynamischen Zustandsänderungen sind ideal dargestellt (isentrope Verdichtung), d.h. Druckverluste und Wirkungsgrade sind nicht berücksichtigt.

- a) Beim Pumpenprozess läuft der Kreisprozess im Uhrzeigersinn. Die Pumpe saugt aus dem Speicher das Lösungsmittel CO_2 an und komprimiert es auf Extraktionsdruck (1-2). Bei den praktischen Prozessen wird das CO_2 vor der Pumpe mit einem weiteren Wärmeaustauscher um etwa 5°C unterkühlt, um Störfälle durch Kavitation zu verhindern. Nach der Pumpe wird das CO_2 isobar gekühlt oder erwärmt (2-3). In Punkt 3 sind die thermodynamischen Bedingungen im Extraktor erreicht. Nach der Beladung des CO_2 im Extraktor erreicht dieses in einem isenthalpen Drosselvorgang den Druck im Abscheider (3-4). Wird nach der Drosselung das Zweiphasengebiet erreicht, so muss die restliche Flüssigkeit isotherm und isobar verdampft werden (4-5).

In Punkt 5 werden die thermodynamischen Bedingungen im Abscheider erreicht.

Nach der Abscheidung des Extraktes strömt das CO_2 in den Kondensator, wo es total kondensiert wird (5-6). Das flüssige CO_2 strömt in den Speicher zurück, womit der Kreislauf geschlossen ist.

- b) Beim Verdichterprozess läuft der Kreisprozess gegen den Uhrzeigersinn. Der Kompressor saugt direkt aus dem Abscheider das gasförmige CO_2 an und verdichtet es auf Extraktionsdruck (1-2). In der Praxis ist bei ungekühlten Kompressoren keine isentrope Verdichtung möglich. Ein ungekühlter Kompressor erreicht etwa einen isentropen Wirkungsgrad von 80%. Da das CO_2 nicht kondensiert wird, benötigt man gegenüber dem Pumpenprozess mindestens einen Wärmeaustauscher weniger. Nach dem Kompressor wird das CO_2 meist gekühlt und erreicht damit den Zustand des Extraktors (2-3). Zwischen Extraktor und Abscheider befindet sich ein Entspannungsventil, wo das CO_2 isenthalp auf Abscheidedruck gedrosselt wird (3-4). Bei Erreichen des Zweiphasengebietes wird die restliche Flüssigkeit isobar und isotherm verdampft und erreicht den Zustand im Abscheider (4-5). Von diesem strömt das CO_2 wieder in den Kompressor, womit der Kreislauf geschlossen ist.

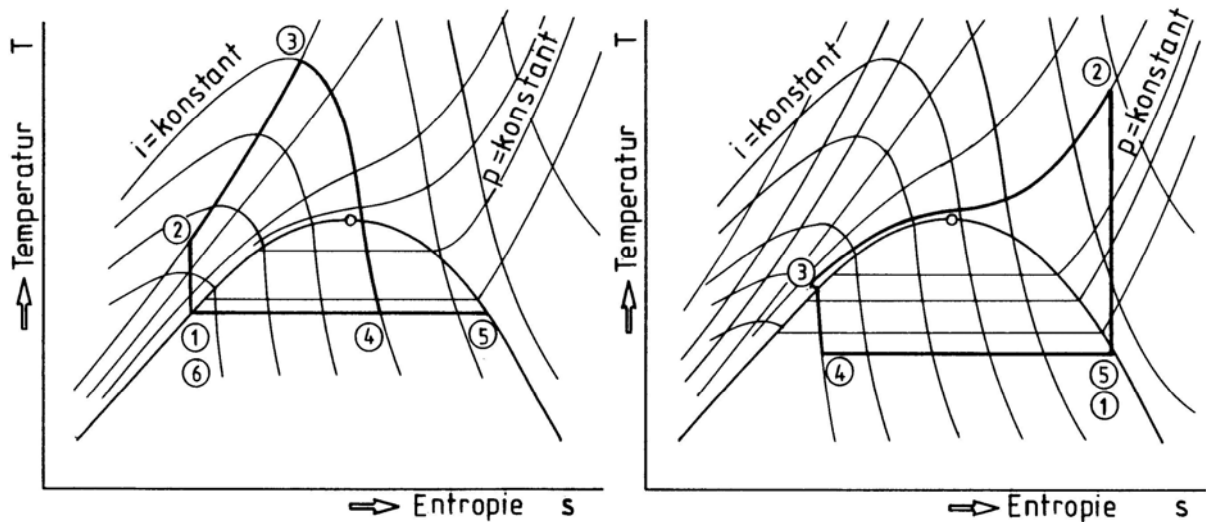


Abb. 5.4.2.: Hauptprozessarten: Pumpenprozess und Verdichterprozess

5.4.2 Beschreibung des Programms

Zur energetischen und kostenmäßigen Berechnung der HDE wurde ein Modell entwickelt, mit dem man ausgehend von den beiden Zuständen im Extraktor und im Abscheider verschiedene Kreisprozesse berechnen kann. Obwohl durch Vorgabe der beiden Zustände der Kreisprozess nicht immer eindeutig definiert ist, wird damit doch eine ausreichende Ausgangsbasis geschaffen. Die Zustandsänderungen im T-s-Diagramm werden durch mechanische und Wärmeenergie hervorgerufen. Bei der mechanischen Energie ist nur ein Energieeintrag technisch möglich. Eine Energierückgewinnung, bei der man die Drossel durch eine Entspannungsturbine ersetzt, ist auf Grund der Extraktabscheidung auf den Turbinenschaufeln derzeit nicht realisierbar. Bei der Wärmeenergie muss sowohl Energie eingetragen als auch abgeführt werden. Um die Größe der Zustandsänderungen berechnen zu können, muss man zuerst die Stoffdaten des Lösungsmittels CO_2 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur kennen. Zur Ermittlung der Stoffwerte von CO_2 gibt es mehrere Möglichkeiten.

- Die Stoffwerte werden aus den IUPAC-Tafeln /38/ entnommen und in das T-s-Diagramm eingetragen. Die Größe der Zustandsänderung wird dann durch Addieren oder Subtrahieren der Enthalpien ermittelt. Diese Vorgangsweise hat den Nachteil, dass die Stoffwerte nur in Abstufungen von 50 bar tabelliert sind und beim linearen Interpolieren große Ungenauigkeiten entstehen würden.
- Die schnellste und genaueste Methode ist eine Stoffwerte-Berechnung mit dem Computer. Leider sind die meisten Stoffwertprogramme nur im Zweiphasengebiet bis etwa 5°C un-

ter dem kritischen Punkt ausreichend genau. Um auch den Bereich des kritischen Punktes beschreiben zu können, welcher für die HDE besonders wichtig ist, musste eine Programmierung der Stoffdaten nach den IUPAC-Tafeln vorgenommen werden. Diese gelten derzeit als genaueste Stoffdatensammlung für den kritischen und überkritischen Bereich. Mit der Computerberechnung der Stoffdaten für jeden beliebigen Punkt im T-s-Diagramm ist es nun möglich, den gesamten Kreisprozess mit einem Programm zu erfassen. Auf Grund der genannten Vorteile wurde ein Stoffwerteprogramm in Verbindung mit dem Kreisprozessprogramm erstellt /39/. Trotz der Vorgabe des Prozesses durch die Zustände im Extraktor und im Abscheider ist das Programm in bezug auf Wirkungsgrade, Kosten und Druckverlust möglichst flexibel.

5.4.2.1. Mögliche Prozessführungen

Unter den zahlreichen möglichen Prozessführungen werden 9 Prozessführungsvarianten ausgewählt. Mit diesen Varianten ist es möglich, beinahe alle Prozessführungen zu beschreiben, die nach technischem Empfinden sinnvoll erscheinen. Bei allen Prozessen, bei denen die Abscheiderenthalpie kleiner als die Extraktoreenthalpie ist, wird die Berechnung abgebrochen. Derartige Kreisprozesse können zu einem Achterprozess werden, der dann von der Rechenanlage nicht mehr bewältigt wird. Einige weitere Sicherungsläufe, die in das Programm eingebaut sind, sollen verhindern, dass die Rechenanlage durch sinnlose Prozesse blockiert wird.

5.4.2.1.1. Pumpenprozesse

In Abb. 5.4.3.1., 5.4.3.2. und 5.4.3.3. sind die ersten drei Varianten eines Pumpenprozesses dargestellt. Alle drei Prozesse haben eine unterkritische Abscheidung und eine Drosselung in das Zweiphasengebiet. Durch Druck und Temperatur im Extraktor sind zwei Eckpunkte des Kreisprozesses vorgegeben. Mit dem Druck des Abscheiders ist weiters der Saugdruck der Pumpe bestimmt. Die drei Prozesse unterscheiden sich durch die Zustandsänderung zwischen dem Austritt der Pumpe und dem Zustand im Extraktor. Liegt die Temperatur im Extraktor höher als die Temperatur nach der Pumpe, dann muss mit einem dazwischengeschalteten Wärmeaustauscher Wärme zugeführt werden. Im umgekehrten Fall, wenn die Temperatur niedriger liegt, muss gekühlt werden. Nur im Idealfall, wenn am Austritt der Pumpe die Extraktionstemperatur erreicht wird, kann der Wärmeaustauscher entfallen.

Prozessführung 1

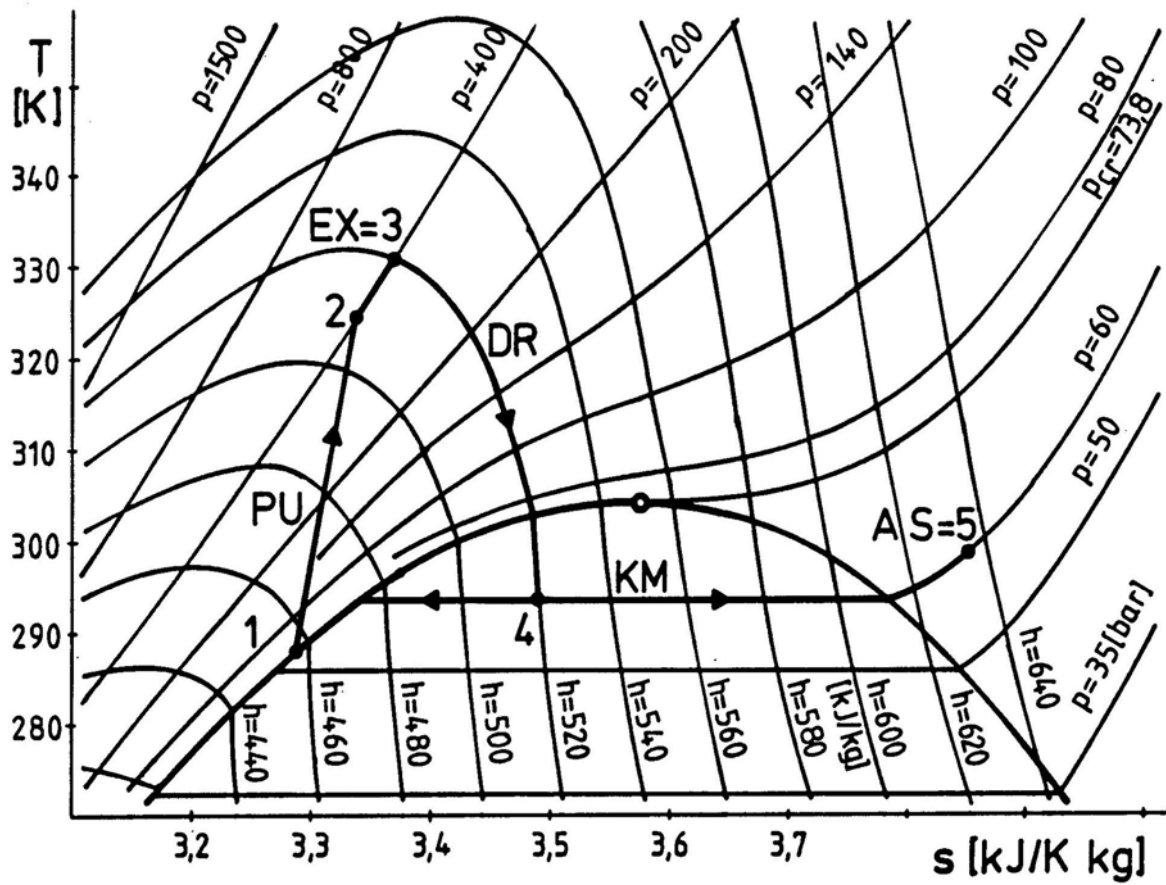


Abb. 5.4.3.1.: Prozessschritte für die Prozessführung 1

- 1-2 Verdichtung mit der Pumpe
- 2-3 isobare Erwärmung
- 3 Extraktion
- 3-4 Drosselung
- 4-5 Verdampfung mit Abwärme der Kältemaschine
- 5 Abscheidung
- 5-1 Kondensation mit Kältemaschine

Prozessführung 2

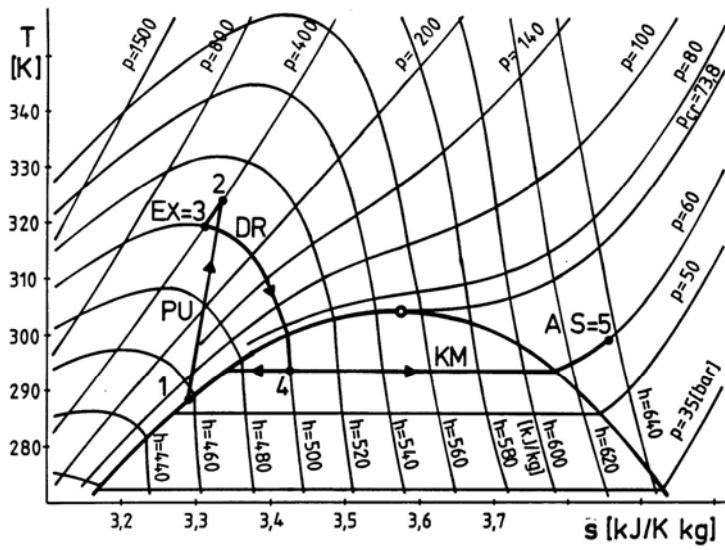


Abb. 5.4.3.2.: Prozessschritte für die Prozessführung 2

- 1-2 Verdichtung mit der Pumpe
- 2-3 isobare Kühlung
- 3 Extraktion
- 3-4 Drosselung
- 4-5 Verdampfung mit Abwärme der Kältemaschine
- 5 Abscheidung
- 5-1 Kondensation mit Kältemaschine

Prozessführung 3

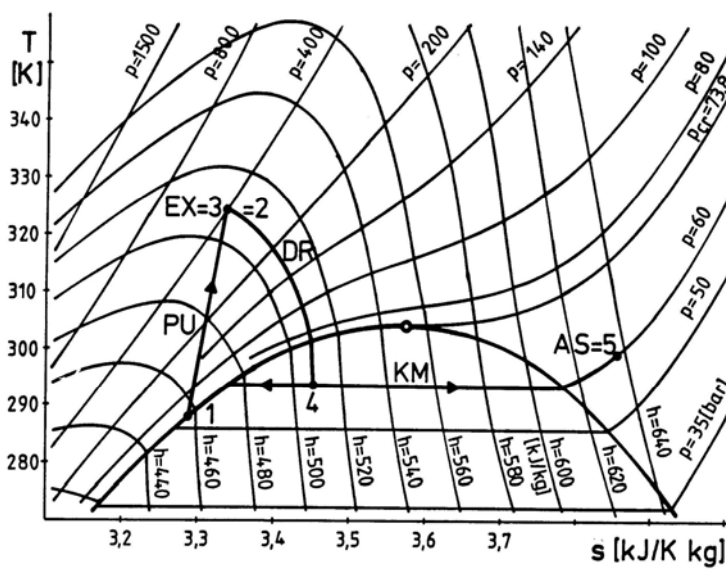


Abb. 5.4.3.3. Prozessschritte für die Prozessführung 3

- 1-2 Verdichtung mit der Pumpe
- 2=3 Optimalprozess
- 3 Extraktion
- 3-4 Drosselung
- 4-5 Verdampfung mit Abwärme der Kältemaschine
- 5 Abscheidung
- 5-1 Kondensation mit Kältemaschine

Ausgehend vom Druck und von der Temperatur im Extraktor berechnet das Stoffwertprogramm die Extraktorenthalpie. Nach dem Extraktor wird entlang einer Isenthalpe entspannt. Um die Temperatur nach der Drosselung zu ermitteln, wird aus dem Sättigungsdruck, der gleich dem Abscheidedruck ist, die entsprechende Sättigungstemperatur berechnet. Die Zustandsänderung verläuft dann entlang dieser Isobaren zum Abscheider. Die Abscheiderenthalpie wird analog der Extraktionsenthalpie berechnet. Um sicher zu sein, dass im Abscheider nur gasförmiges CO₂ und Extrakt vorhanden ist, wird eine Überhitzung des Satt-dampfes bis etwa 5 (K) angenommen. Bei allen Überhitzungen zwischen 1-5 (K) ist die Abscheidertemperatur noch im Bereich einer technisch optimalen Abscheidung. Da CO₂ normalerweise nicht mit Kühlwasser kondensiert werden kann, erfolgt dieser Schritt mit einer Kältemaschine. Bei einer angenommenen Temperaturdifferenz im Kondensator von 10 (K) und einer Erwärmung des Kühlwassers um 5 (K) würde man für die Kondensation bei einem Sättigungsdruck von 60 bar ein Kühlwasser von 283 (K) benötigen. Auch wenn ein derart kaltes Kühlwasser zur Verfügung steht, ist auf Grund der benötigten Menge eine Kondensation mit Kühlwasser nur auf den Laborbetrieb beschränkt.

Kältemaschine

Die Berechnung des Energieverbrauchs von Kältemaschinen erfolgt nach /40/.

$$E_{km} = \frac{Q_{zu}}{\varepsilon} \quad 5.4.1.$$

Die effektiven Leistungszahlen werden mit einer Näherungsformel für die Berechnung von Kompressionswärmepumpen ermittelt. /41/

$$\varepsilon_k = \varepsilon = (\varepsilon_w - 1) \cdot \varepsilon_w = 0,74 \cdot \frac{T_u}{T_0 - T_u} - (0,0032 \cdot T_0 + 0,765 \cdot \frac{T_u}{T_0} + 0,9) \quad 5.4.2.$$

Die mit der Kältemaschine abzuführende Wärme entspricht der Enthalpiedifferenz zwischen Abscheider und Punkt 1 (Saugzustand der Pumpe).

$$Q_{ab} = \frac{H_5 - H_1}{M} \quad 5.4.3.$$

Die Division durch die molare Masse ist notwendig, weil das Stoffwertprogramm alle Daten auf kMol bezieht.

Die Kosten für die Kondensation betragen dann

$$K_{km} = E_{km} \cdot K_{vel} \quad 5.4.4.$$

Pumpe

Der Punkt 1 ist immer der Ausgang für die Pumpen- oder Verdichterberechnung. Die Unterkühlung des CO₂ nach dem Speicher und vor der Pumpe ist mit 5 (K) angenommen. Dieser Wert kann aber jederzeit geändert werden, da er im getrennten Eingabefile steht.

Die Unterkühlung von 5 (K) hat nicht nur den Zweck, die Kavitation in der Pumpe zu verhindern, sondern es berücksichtigt in gewisser Weise auch den Druckverlust im Wärmeaustauscher. Programmtechnisch ist die Berücksichtigung über die Temperatur einfacher als über den Druck. Die Pumpe wird zuerst ideal isentrop berechnet und dann wird mit Einbeziehung des Wirkungsgrades der effektive Energieverbrauch ermittelt. Die isentrope Pumpenberechnung erfolgt iterativ, indem die Isentrope die Isobare des Extraktors schneidet. Mit Berücksichtigung des Wirkungsgrades erhält man die effektive obere Enthalpie

$$H_0 = \frac{H_{ois} - H_u}{\eta_{pu}} + H_u \quad 5.4.5.$$

Die Pumpenenergie und Kosten errechnen sich analog der Kältemaschine.

$$E_{pu} = \frac{H_0 - H_u}{M} \quad 5.4.6.$$

$$K_{pu} = E_{pu} \cdot K_{vel} \quad 5.4.7.$$

Dampfzufuhr

Eine Wärmezufuhr (2-3) ist nur für die Prozessführung 1 vorgesehen, da die Extraktorenthalpie größer als die Austrittsenthalpie der Pumpe ist. Bei niedrigen Extraktortemperaturen wäre es möglich, wie bei der Verdampfung die Abwärme der Kältemaschine für diese Zustandsänderung zu verwenden. Dies würde aber zwei Wärmeaustauscher erfordern. Daher wird für die gesamte Zustandsänderung Sattedampf verwendet. Die Sattedampfungenergie berechnet sich wieder aus der Enthalpiedifferenz.

$$E_{da} = \frac{H_0 - H_u}{M} \quad 5.4.8.$$

Daraus erhält man die Sattedampfmasse und die Dampfkosten

$$M_{da} = \frac{E_{da}}{Q_{rev}} \quad 5.4.9.$$

$$K_{da} = M_{da} \cdot K_{vda} \quad 5.4.10.$$

Kühler

Zum Unterschied zur Prozessführung 1 wird bei der Prozessführung 2 ein Kühler benötigt. Die abzuführende Energie ergibt sich aus der Enthalpiedifferenz.

$$E_{kü} = \frac{(H_2 - H_3)}{M} \quad 5.4.11.$$

$$K_{kü} = E_{kü} \cdot K_{vel} \quad 5.4.12.$$

Hier kann es ebenfalls vorkommen, dass bei sehr niedrigen Extraktortemperaturen zum Rückkühlen eine Kältemaschine erforderlich wird. Um das Programm nicht weiter auszubauen und

unübersichtlich zu gestalten, wird der Kühler normalerweise mit Luft betrieben. Ist ein anderes Kühlmedium notwendig, so kann jederzeit der Preis für die Kühlenergie geändert werden.

Zusammenfassung der Kosten für die drei Prozessvarianten

Die Summe der Energiekosten der Einzelzustandsänderungen ergibt die variablen Betriebskosten des Kreisprozesses. Die variablen Teilkosten werden immer als Produkt von Energiemenge mal Faktorpreis (S/kWs bzw. S/kg Sattdampf) gebildet.

Prozessführung 1

$$K_{ges} = K_{km} + K_{pu} + K_{da} \quad 5.4.13.$$

Prozessführung 2

$$K_{ges} = K_{km} + K_{pu} + K_{kü} \quad 5.4.14.$$

Prozessführung 3 = Optimalprozess

$$K_{ges} = K_{km} + K_{pu} \quad 5.4.15.$$

Die Prozessvarianten 4 und 5 sind Beispiele mit überkritischer Extraktion und überkritischer Abscheidung. Abb. 5.4.3.4. und 5.4.3.5. zeigen die beiden Kreisprozesse mit den dazugehörigen Zustandsänderungen.

Bei den überkritischen Pumpenprozessen wird die Temperatur nach der Drossel ebenfalls durch Iteration bestimmt. Die iterative Berechnung erfolgt über Vorgabe von Abscheiderdruck und Drosselenthalpie. Ist die Temperatur des Abscheiders höher als der Endwert der Isenthalpe, dann muss Dampf zugeführt werden (Prozessführung 4).

Ist die Temperatur nach der Drossel gleich der Abscheidetemperatur, dann erhält man die einfachste Form eines HDE-Pumpenprozesses. Für diesen Prozess benötigt man nur einen einzigen Wärmeaustauscher. Wie das T-s-Diagramm zeigt, wird nur mehr die Enthalpie-

erhöhung, die durch die Pumpe eingebracht wird, mit dem Kühler abgeführt. Leider gibt es hier Fälle, die nicht mehr mit einem Luftkühler durchführbar sind und zur Wärmeabfuhr eine Kältemaschine benötigen.

Pumpe

Im Gegensatz zu den unterkritischen Prozessen erfolgt hier die Berechnung über den Austrittszustand der Pumpe, d.h. man rechnet vom Extraktionszustand aus und ermittelt den Schnittpunkt der Pumpenzustandsänderung mit der Isobaren des Abscheiders. Die Eintrittsenthalpie der Pumpe ist

$$H_u = H_0 - \frac{H_0 - H_{uis}}{\eta_{pu}} \quad 5.4.16.$$

Für die beiden Prozessvarianten mit überkritischer Abscheidung ergeben sich folgende Prozesskosten:

Prozessführung 4

$$K_{ges} = K_{pu} + K_{kii} + K_{da} \quad 5.4.17.$$

Prozessführung 5

$$K_{ges} = K_{pu} + K_{kii} \quad 5.4.18.$$

Prozessführung 4

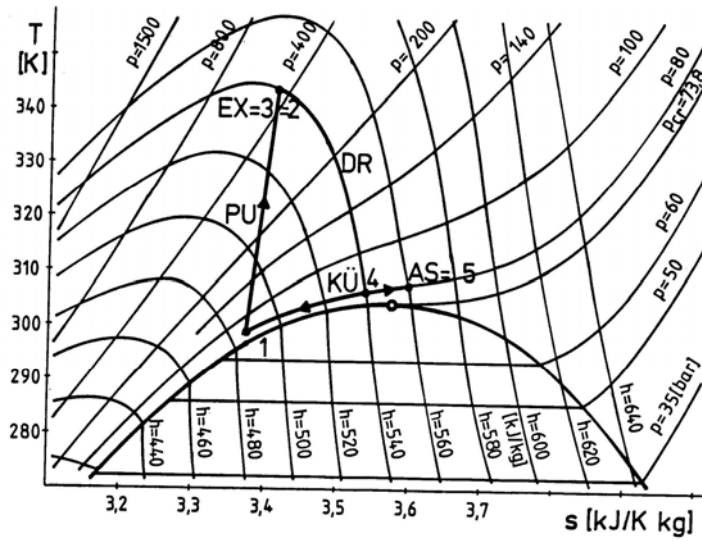


Abb. 5.4.3.4.: Prozessschritte für die Prozessführung 4

- 1-2 Verdichtung mit der Pumpe
- 2=3 Extraktion
- 3-4 Drosselung
- 5-4 Verdampfung durch isobare Dampfzufuhr
- 5 Abscheidung
- 5-1 Rückkühlung zum Pumpeneintritt

Prozessführung 5

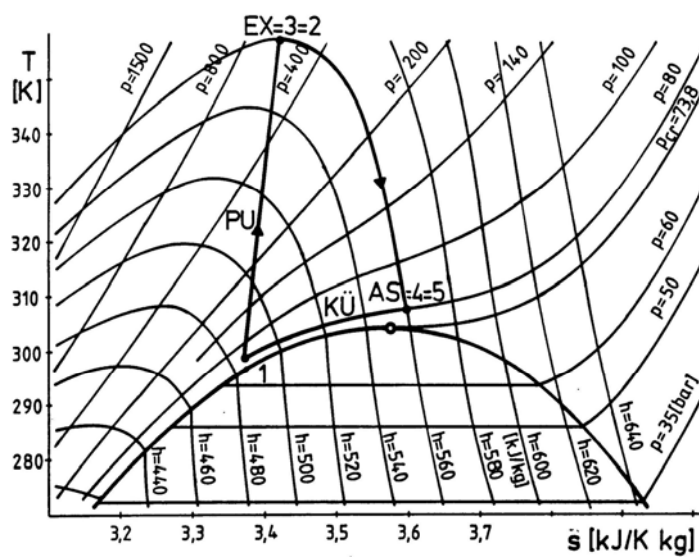


Abb. 5.4.3.5.: Prozessschritte für die Prozessführung 5

- 1-2 Verdichtung mit der Pumpe
- 2=3 Extraktion
- 3-4 Drosselung
- 4=5 Abscheidung Optimalprozess
- 5 Abscheidung
- 5-1 Rückkühlung zum Pumpeneintritt

5.4.2.1.2. Verdichterprozesse

Die Verdichterprozesse können grob in vier Prozessführungsvarianten eingeteilt werden. Abb. 5.4.3.6. zeigt die Prozessführung 6 mit den dazugehörigen Zustandsänderungen. Die Verdichterprozesse, die mit den Thermokompressionsprozessen verglichen werden können, ermöglichen eine Einsparung an Apparaten, Wärmeaustauschern, Maschinen (Kältemaschine) und Wärmeenergie (Dampf).

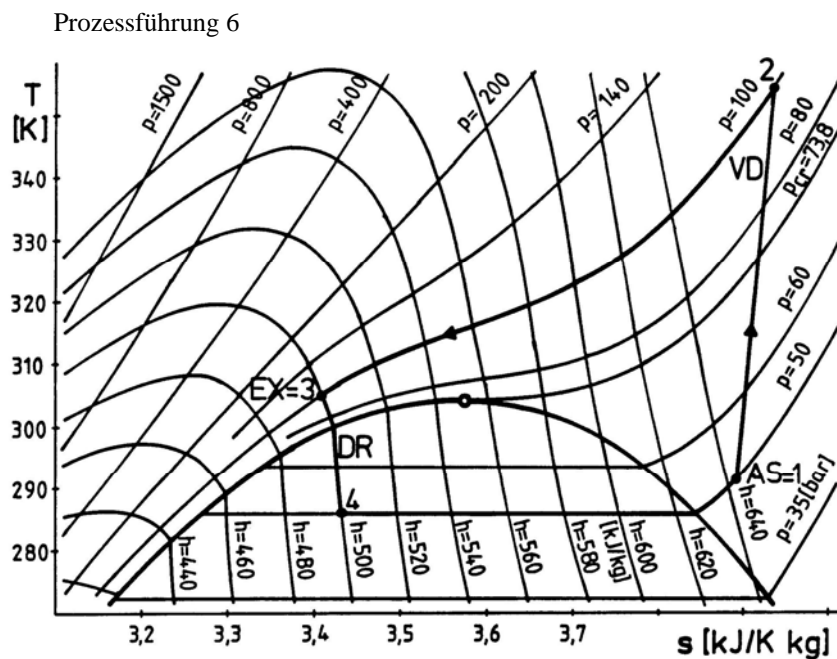


Abb. 5.4.3.6.: Prozessschritte für die Prozessführung 6

- 1-2 Verdichtung mit einem Kompressor
- 2-3 isobare Kühlung, Wärmeabgabe zur Verdampfung
- 3 Extraktion

- 3-4 Drosselung
- 4-1 isobare Verdampfung
- 1 Abscheidung

Die Verdichterprozesse verlagern die Zustandsänderungen zu höheren Temperaturen. Auf diesen Umstand sind die meisten Vorteile der Verdichterprozesse zurückzuführen.

Die Berechnung der Verdichterprozesse erfolgt wieder nach dem Skriptum für Thermodynamik /40. Damit das Programm für beliebige Verdichtungsverhältnisse einsetzbar ist, muss es auch für mehrstufige Kompressoren ausgelegt sein. Als erster Schritt erfolgt die Berechnung der benötigten Stufenzahl und der Rückkühltemperatur. Diese Zwischenkühlung zwischen den einzelnen Kompressorstufen wird meist vom Kompressorenhersteller vorgegeben. Um trotzdem eine Stufenberechnung durchführen zu können, wurde die Rückkühltemperatur wie folgt angenommen:

Als Rückkühltemperatur wird immer der Mittelwert zwischen Eintrittstemperatur (=Abscheidetemperatur) und Austrittstemperatur (=Extraktortemperatur) verwendet.

Die Rückkühltemperatur und das Druckverhältnis erhält man aus

$$\frac{P_0}{P_u} = x^{sz} \quad 5.4.19.$$

$$T_{rk} = T_u + \frac{T_0 - T_u}{2} \quad 5.4.20.$$

Als weiterer Schritt wird dann jede Stufe wie ein einstufiger Verdichter über die Isentrope berechnet. Anschließend erfolgt mit Einbeziehung des Wirkungsgrades die Ermittlung der effektiven Austrittsenthalpie und der Energie einer einstufigen Verdichtung.

Die Größe der einzelnen Zustandsänderungen ergibt sich analog den Pumpenprozessen aus den Enthalpiedifferenzen. Der größte Teil der theoretischen Abwärme wird für die Verdampfung nach der Drosselung verwendet. Die überschüssige Abwärme wird ohne Berücksichti-

gung von Wärmeübertragungsverlusten durch Kühlung an die Umwelt abgegeben. Hier liegen auch die Unterschiede zu den Pumpenprozessen.

Die Größenordnung der abzuführenden Energie ist etwa so groß wie die Enthalpie, die durch den Kompressor zugeführt wird. Weiters gibt es keine Kondensation im unteren Temperaturbereich, so dass weder ein Kondensator noch eine Kältemaschine benötigt wird. Die Nachteile der Kompressorprozesse liegen bei den hohen Investitionskosten für die Kompressoren, die um ein Vielfaches höher sind als für Pumpen bei gleichem Massendurchsatz und gleicher Druckdifferenz. Ein weiterer Nachteil ist, dass der gesamte Energieverbrauch des Prozesses mit dem Kompressor eingebracht wird. Alle Zustandsänderungen müssen durch mechanische Energie (elektrische Energie) aufgebracht werden.

Bei Prozessen mit hohen Kühlleistungen wird daher zum großen Teil Abwärme durch elektrische Energie erzeugt. Abb. 5.4.3.7. zeigt die Prozessführung 7 mit den dazugehörigen Zustandsänderungen. Diese Variante erfasst alle Verdichterprozesse, deren Extraktionsdruck, Extraktionstemperatur und Abscheidedruck im unterkritischen Bereich liegen, während die Abscheidetemperatur beliebig gewählt werden kann.

Abb. 5.4.3.8. und 5.4.3.9. zeigt die Prozessführung 8 und 9 mit den dazugehörigen Zustandsänderungen. Diese Varianten erfassen Prozesse im überkritischen Bereich, d.h. Extraktionsdruck, Abscheidedruck und Abscheidetemperatur sind überkritisch, während die Extraktionstemperatur beliebig gewählt werden kann. Das T-s-Diagramm zeigt, dass bei derartigen Prozessen immer weniger Energie rückgeführt werden kann. Im Extremfall 9 muss die gesamte zugeführte Enthalpie aus dem Prozess abgeführt werden.

Prozessführung 7

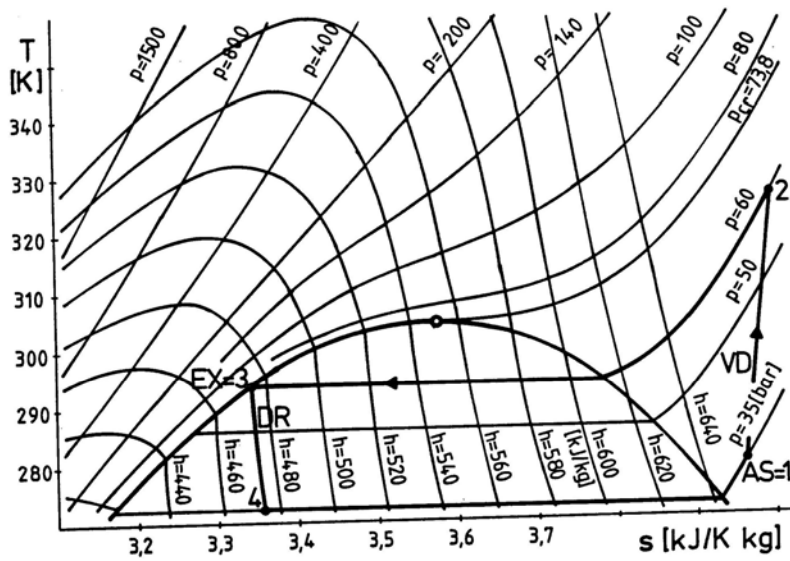


Abb. 5.4.3.7.: Prozessschritte für die Prozessführung 7

- 1-2 Verdichtung mit einem Kompressor
- 2-3 isobare Kühlung, Wärmeabgabe zur Verdampfung
- 3-4 Drosselung
- 4-1 isobare Verdampfung
- 1 Abscheidung

Prozessführung 8

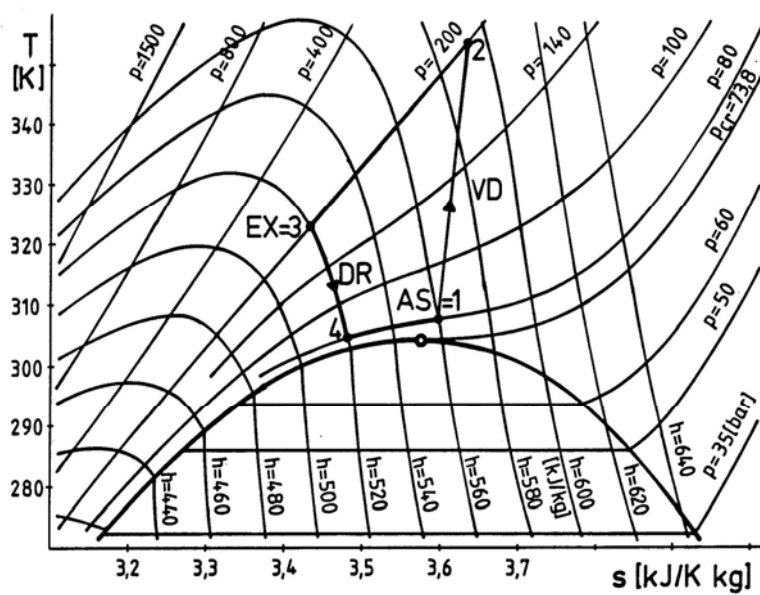


Abb. 5.4.3.8.: Prozessschritte für die Prozessführung 8

- 1-2 Verdichtung mit einem Kompressor
- 2-3 isobare Kühlung, Wärmeabgabe zur Erwärmung (4-1)
- 3 Extraktion
- 3-4 Drosselung
- 4-1 isobare Erwärmung
- 1 Abscheidung

Prozessführung 9

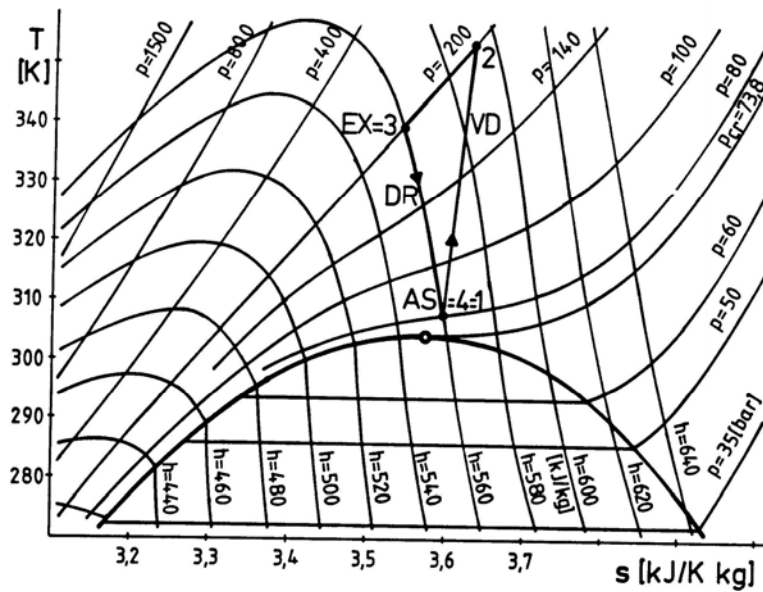


Abb. 5.4.3.9.: Prozessschritte für die Prozessführung 9

- 1-2 Verdichtung mit einem Kompressor
- 2-3 isobare Kühlung
- 3 Extraktion
- 3-4 Drosselung
- 4=1 Abscheidung

5.4.2.1.3. Wirkungsgrade und Kosten

Vor der Berechnung der einzelnen Prozesse sollen noch die eingesetzten Wirkungsgrade und Kosten erörtert werden. Die Ermittlung der Wirkungsgrade von Pumpen und Kompressoren

erfolgte größtenteils durch Rückrechnen von angebotenen Maschinen, aus Prospekten namhafter Firmen, sowie mittels Näherungsformeln.

Daraus ergab sich ein Pumpenwirkungsgrad von $\eta_{pu} = 0,85$. Für den Verdichterwirkungsgrad ergab sich ein Wert von $\eta_{vd} = 0,8$, wobei

$$\eta_{vd} = \frac{H_{ois} - H_u}{H_0 - H_u} \quad 5.4.21.$$

Bei mehrstufigen Kompressoren wird ein maximales Druckverhältnis von $x = 3$ pro Stufe als Durchschnittswert angenommen. Bei den Luftkühlern wird die Gebläseleistung der Kühler als Basis des Energieverbrauches herangezogen. Für den Temperaturbereich von 298 (K) bis 313 (K) wird durchschnittlich 1 kW Gebläseleistung für 400 kW Kühlleistung benötigt. Die Leistungsziffer der Kältemaschine wurde bereits bei den Pumpenprozessen besprochen.

Kosten

Da als Kostenfaktoren nur Energiekosten berücksichtigt werden, sind die Strom- und Dampfkosten angeführt. Für die Stromkosten wird ein Betrag von 1 (S/kWh) eingesetzt und als Dampfpreis für einen Sattdampf von 8 bar (2147,5 kJ/kg H₂O) Energiegehalt ist ein Preis von 0,45 S/kg Sattdampf eingesetzt.

5.4.3. Eingabedaten für das Programm

Bei Erstellung des Kreisprozessprogrammes wurde besonderer Wert auf eine benützergerechte Handhabung gelegt. Die Eingabe der einzelnen Daten erfolgt entweder als Real- oder als Doubleprecision-Variable. Die Stammdaten und Wirkungsgrade stehen auf einem eigenen Datenfile N.ETA oder N.ETANEU und können jederzeit verändert werden, ohne in das Programm eingreifen zu müssen. In diesen File werden folgende Stammdaten eingegeben.

Leistungsziffer der Kältemaschine = ETAKM

Kühlenergieabgabe = ETAKL (kJ/K kW_s el. Strom)

Motorenwirkungsgrad = ETAMOT

gesamter Pumpenwirkungsgrad = ETAPU

gesamter Verdichterwirkungsgrad = ETAVD

variable Stromkosten = KVEL (S/kWs el. Strom)

variable Dampfkosten = KVDA (S/kg Sattdampf)

Druckverhältnis einer Verdichterstufe = X

Pumpe: Unterkühlung = DT1 (K)

Pumpe: Druckverlust = DP1 (bar)

Überhitzung vor Abscheider = DT5 (K)

kritischer Druck von CO₂: PCRI = 73.825 (bar)

molare Masse von CO₂: MOLM = 0,44009 (t/kMol)

Verdampfungswärme von H₂O = QREVDA (kJ/kg H₂O)

Sattdampfdruck des H₂O = PDA (bar)

Eingabe des zulässigen Berechnungsfehlers als Reziprokwert der % = FEHLER

Mit diesem Stammdatensatz können nun maximal 5 Kreisprozesse in einem Vorgang berechnet werden. Zur Kreisprozessberechnung werden nun die Zustände getrennt eingegeben.

Eingabe des Extraktionsdruckes in (bar)

Eingabe der Extraktionstemperatur in (K)

Eingabe des Abscheidedruckes in (bar)

Eingabe der Abscheidetemperatur in (K)

Durch die Eingabe des Parameters WAHL folgt die Entscheidung, welche Prozessführung oder Prozessführungen berechnet werden.

Nur Pumpenprozess: WAHL = 15

Nur Verdichterprozess: WAHL = 69

Gesamtberechnung: WAHL = 19

Weiters kann mit einem Datenverarbeitungsparameter PARA eine Datenkartei angelegt werden.

5.4.4. Liste der durchgerechneten Prozesse

Zur praktischen Anwendung des Programmes wurden 150 Prozesse bei verschiedenen Extraktionsdrücken, Extraktionstemperaturen und Abscheidebedingungen durchgerechnet. Ziel dieser Berechnung ist ein Raster von gerechneten Kreisprozessen, aus dem man möglichst schnell aussagen über verschiedene Kreisprozesskosten erhält. Für Druck und Temperatur sind jene Werte gewählt, die für die praktische Anwendung am wahrscheinlichsten in Frage kommen.

Tabelle 5.4.1. Gewählte Drücke und Temperaturen für die Berechnung der Kreisprozesse

Extraktionsdruck	Extraktionstemperatur	Abscheidezustände	
(bar)	(K)	(bar)	(K)
80	293	30	269
100	303	40	281
200	313	50	289
300	333	60	298
500	353	80	308
1000			

Bei den Abscheidezuständen sind bereits die optimalen Temperaturen zu den jeweiligen Abscheidedrücken gewählt worden. Die Ergebnisse dieser Kreisprozessberechnung sind in der Tabelle 5.4.2. bis 5.4.26. angeführt.

Tabelle 5.4.2.: Kreisprozessberechnung

Temperatur im Extraktor: 293 (K)

Druck im Abscheider: 30 (bar)

Temperatur im Abscheider: 269 (K)

Leistungsziffer: 3,35

Extraktionsdruck (bar)	Pumpenprozess			Verdichterprozess	
	el. Energie (kJ/tCO ₂)	Dampfenergie (kJ/tCO ₂)	Kosten (S/tCO ₂)	el. Energie (kJ/tCO ₂)	Kosten (S/tCO ₂)
80	84904,7	65017,6	37,21	61168,9	16,99
100	88466,7	57536,7	36,63	80951,4	22,49
200	98853,1	39132,8	35,66	79787,8	22,17
300	112121,5	24496,2	36,28	112213,9	31,17
500	135949,3	3879,5	38,58	132972,0	36,94
1000	193416,3	0	53,73	233697,5	64,92

Tabelle 5.4.3.

Temperatur im Extraktor: 303 (K)

80	84904,7	101741,0	44,91	59901,9	16,64
100	88466,7	86321,8	42,66	79344,3	22,04
200	98853,1	60270,8	40,09	79192,2	22,00
300	112121,5	43661,0	40,30	110686,8	30,75
500	135949,3	21463,7	42,26	134102,0	37,25
1000	192205,1	0	53,39	235585,5	65,45

Tabelle 5.4.4.

Temperatur im Extraktor: 313 (K)

80	84904,7	220372,2	69,76	58634,9	16,29
100	88466,7	127227,5	51,24	77737,3	21,60
200	98853,1	82290,3	44,71	79390,1	22,05
300	112121,5	63065,7	44,36	110069,7	30,58
500	135949,3	38996,9	45,94	133166,3	36,99
1000	191809,7	0	53,28	232769,0	64,66

Tabelle 5.4.5.

Temperatur im Extraktor: 333 (K)

80	nicht berechenbar				
100	88466,7	239960,5	74,86	74523,1	20,70
200	98853,1	129743,7	54,65	78611,9	21,84
300	112121,5	102710,1	52,67	109415,7	30,40
500	135949,3	73960,8	53,26	134777,8	37,44
1000	191809,7	32016,5	59,99	234599,5	65,17

Tabelle 5.4.6.

Temperatur im Extraktor: 353 (K)

80	nicht berechenbar				
100	nicht berechenbar				
200	98853,1	181226,6	65,44	111611,0	31,01
300	112121,5	143333,5	61,18	114778,6	31,89
500	135949,3	108819,4	60,57	136476,5	37,91
1000	191809,7	63365,3	66,56	238005,2	66,12

Tabelle 5.4.7.

Temperatur im Extraktor: 293 (K)

Druck im Abscheider: 40 (bar)

Temperatur im Abscheider: 281 (K)

Leistungsziffer: 5,73

Extraktionsdruck (bar)	Pumpenprozess			Verdichterprozess	
	el. Energie (kJ/tCO ₂)	Dampfenergie (kJ/tCO ₂)	Kosten (S/tCO ₂)	el. Energie (kJ/tCO ₂)	Kosten (S/tCO ₂)
80	45466,1	41443,4	21,31	40177,9	11,16
100	48513,9	34445,9	20,70	57607,0	16,00
200	62101,4	13033,0	19,98	67860,3	18,85
300	73857,6	0	20,52	101565,6	28,21
500	101775,2	0	28,27	157087,0	43,64
1000	165921,3	0	46,09	229513,4	63,76

Tabelle 5.4.8.

Temperatur im Extraktor: 303 (K)

80	45466,1	78166,9	29,01	39324,1	10,92
100	48513,9	63231,0	26,73	56433,4	15,68
200	62101,4	34171,0	24,41	68104,2	18,92
300	73857,6	18982,6	24,50	100079,7	27,80
500	101020,5	0	28,06	154460,1	42,91
1000	163164,5	0	45,33	228864,4	63,58

Tabelle 5.4.9.

Temperatur im Extraktor: 313 (K)

80	45466,1	196798,0	53,87	38470,3	10,69
100	48513,9	104136,7	35,30	55259,9	15,35
200	62101,4	56190,5	29,03	66407,8	18,45
300	73857,6	38387,3	28,56	97821,4	27,17
500	100964,0	11236,7	30,40	155505,4	43,20
1000	161231,2	0	44,79	229634,0	63,79

Tabelle 5.4.10.

Temperatur im Extraktor: 333 (K)

80	nicht berechenbar				
100	48513,9	216869,7	58,92	52912,7	14,70
200	62101,4	103643,9	38,97	68457,1	19,20
300	73857,6	78031,7	36,87	99764,9	27,71
500	100964,0	46200,5	37,73	154578,2	42,94
1000	159783,5	1474,6	44,70	231966,3	64,44

Tabelle 5.4.11.

Temperatur im Extraktor: 353 (K)

80	nicht berechenbar				
100	nicht berechenbar				
200	62101,4	155126,8	49,76	85498,3	23,75
300	73857,6	118655,1	45,38	103572,1	28,77
500	100964,0	81059,1	45,03	156840,8	43,57
1000	159783,5	32823,4	51,27	235517,6	65,43

Tabelle 5.4.12.

Temperatur im Extraktor: 293 (K)

Druck im Abscheider: 50 (bar)

Temperatur im Abscheider: 289 (K)

Leistungsziffer: 8,95

Extraktionsdruck (bar)	Pumpenprozess			Verdichterprozess	
	el. Energie (kJ/tCO ₂)	Dampfenergie (kJ/tCO ₂)	Kosten (S/tCO ₂)	el. Energie (kJ/tCO ₂)	Kosten (S/tCO ₂)
80	31113,9	17185,4	12,22	23918,6	6,64
100	32255,2	11885,9	11,45	39330,2	10,93
200	46505,9	0	12,92	58587,2	16,28
300	60912,9	0	16,92	88115,3	24,48
500	89891,5	0	24,97	140751,0	39,10
1000	158411,0	0	44,01	214521,2	59,59

Tabelle 5.4.13.

Temperatur im Extraktor: 303 (K)

80	31013,9	53908,8	19,91	23397,0	6,50
100	32355,2	40671,0	17,48	38507,3	10,70
200	46385,6	11100,7	15,21	56381,2	15,66
300	60138,8	0	16,71	86932,0	24,15
500	87918,1	0	24,42	138480,7	38,47
1000	154371,7	0	42,88	215017,3	59,73

Tabelle 5.4.14.

Temperatur im Extraktor: 313 (K)

80	31013,9	172539,9	44,77	22875,5	6,35
100	32255,2	81576,7	26,05	37684,4	10,47
200	46385,6	33120,2	19,83	57664,9	16,02
300	60093,4	13482,4	19,52	85040,2	23,62
500	86824,9	0	24,12	135749,6	37,71
1000	151162,3	0	41,99	217647,4	60,46

Tabelle 5.4.15.

Temperatur im Extraktor 333 (K)

80	nicht berechenbar				
100	nicht berechenbar				
200	46385,6	80573,6	29,77	58692,5	16,30
300	60093,4	53126,8	27,83	84675,1	23,52
500	86580,2	21378,1	28,64	137487,2	38,19
1000	147184,4	0	40,89	215311,3	59,81

Tabelle 5.4.16.

Temperatur im Extraktor: 353 (K)

80	nicht berechenbar				
100	nicht berechenbar				
200	46385,6	132056,5	40,56	66103,4	18,36
300	60093,4	93750,3	36,34	86344,3	23,99
500	86580,2	56736,7	35,94	139129,2	38,65
1000	146291,0	7663,3	42,25	217979,4	60,55

Tabelle 5.4.17.

Temperatur im Extraktor: 293 (K)

Druck im Abscheider: 60 (bar)

Temperatur im Abscheider: 298 (K)

Leistungsziffer: 18,25

Extraktionsdruck (bar)	Pumpenprozess			Verdichterprozess	
	el. Energie (kJ/tCO ₂)	Dampfenergie (kJ/tCO ₂)	Kosten (S/tCO ₂)	el. Energie (kJ/tCO ₂)	Kosten (S/tCO ₂)
80	13759,2	0	3,82	13784,8	3,83
100	17020,5	0	4,73	26853,9	7,46
200	31608,8	0	8,78	78183,6	21,72
300	48077,0	0	13,36	75332,7	20,93
500	80510,3	0	22,37	127989,8	35,56
1000	156921,4	0	43,59	209343,6	58,16

Tabelle 5.4.18.

Temperatur im Extraktor: 303 (K)

80	13750,6	33509,5	10,84	13480,2	3,74
100	16921,7	18457,8	8,57	26283,3	7,30
200	30561,3	0	8,49	76705,4	21,31
300	46184,2	0	12,83	75968,7	21,10
500	77336,0	0	21,48	130095,5	36,14
1000	151497,5	0	42,09	210056,2	58,35

Tabelle 5.4.19.

Temperatur im Extraktor: 313 (K)

80	13750,6	152140,6	35,70	13175,6	3,66
100	16921,7	59363,5	17,14	25712,6	7,14
200	30433,9	11488,0	10,86	75227,1	20,90
300	45246,9	0	12,57	76827,1	21,34
500	75043,6	0	20,85	127590,6	35,44
1000	146910,3	0	40,81	212148,7	58,93

Tabelle 5.4.20.

Temperatur im Extraktor: 333 (K)

80	nicht berechenbar				
100	nicht berechenbar				
200	30433,9	58941,4	20,81	72270,6	20,08
300	45141,6	30554,8	18,94	75504,7	20,98
500	73089,2	0	20,30	127492,5	35,42
1000	140197,3	0	38,95	213489,9	59,31

Tabelle 5.4.21.

Temperatur im Extraktor: 353 (K)

80	nicht berechenbar				
100	nicht berechenbar				
200	30433,9	110424,3	31,59	69314,1	19,26
300	45141,6	71128,3	27,46	77849,2	21,63
500	73083,2	32797,3	27,18	127918,8	35,54
1000	136684,5	0	37,97	213486,3	59,31

Tabelle 5.4.22.

Temperatur im Extraktor: 293 (K)

Druck im Abscheider: 80 (bar)

Temperatur im Abscheider: 308 (K)

Leistungsziffer: 0

Extraktionsdruck (bar)	Pumpenprozess			Verdichterprozess	
	el. Energie (kJ/tCO ₂)	Dampfenergie (kJ/tCO ₂)	Kosten (S/tCO ₂)	el. Energie (kJ/tCO ₂)	Kosten (S/tCO ₂)
80	nicht berechenbar				
100	9117,5	103253,4	24,17	11798,8	3,28
200	25387,7	111894,0	30,50	41713,1	11,59
300	40001,9	114058,4	35,01	55759,3	15,49
500	67928,0	112276,9	42,40	95544,7	26,54
1000	-	-	-	-	-

Tabelle 5.4.23.

Temperatur im Extraktor: 303 (K)

80	nicht berechenbar				
100	7121,4	74468,3	17,58	11537,6	3,21
200	22726,5	90756,0	25,33	40856,7	11,35
300	37604,5	94893,6	30,33	56990,5	15,83
500	65656,0	94692,7	38,08	95771,7	26,61
1000	-	-	-	-	-

Tabelle 5.4.24.

Temperatur im Extraktor: 313 (K)

80	nicht berechenbar				
100	6532,4	33562,6	8,85	11276,4	3,13
200	21607,9	68736,5	20,41	40000,3	11,11
300	36760,3	75488,9	26,03	56155,8	15,60
500	65142,0	77159,5	34,26	94166,6	26,16
1000	129856,9	63477,4	49,38	192918,4	53,59

Tabelle 5.4.25.

Temperatur im Extraktor: 333 (K)

80	nicht berechenbar				
100	nicht berechenbar				
200	24453,2	21283,1	11,25	38287,6	10,64
300	36279,1	35844,5	17,59	56467,3	15,69
500	65240,1	42195,6	26,97	95824,4	26,62
1000	128856,2	31631,2	42,42	190836,9	53,01

Tabelle 5.4.26.

Temperatur im Extraktor: 353 (K)

80	nicht berechenbar				
100	nicht berechenbar				
200	nicht berechenbar				
300	nicht berechenbar				
500	67780,3	7337,0	20,37	95676,9	26,58
1000	128279,0	0	35,64	175530,6	48,76

5.4.4.1. Ergebnisse der Kreisprozessberechnung

Beim Pumpenprozess sind die eingesetzten Energien in elektrische und Dampfenergie aufgliedert. Beim Verdichterprozess ist nur die elektrische Energie angegeben.

Pumpenprozess

Die entscheidendsten Energieverbraucher dieses Prozesses sind die Kältemaschine, die CO₂-Pumpe und der CO₂-Vorwärmer zwischen Pumpe und Extraktor. Der Strombedarf der Kältemaschine zur Kondensation des CO₂ ist abhängig von der Temperatur und vom Druck im Abscheider. Der Zustand im Extraktor hat keinen Einfluss auf diesen Kostenfaktor.

Die Stromkosten der Kältemaschine betragen für die angeführten Zustände im Abscheider:

Tabelle 5.4.27.: Kühlkosten in Abhängigkeit des Zustandes im Abscheider

Zustand im Abscheider		Kühlkosten
Druck (bar)	Temperatur (K)	(ÖS/tCO ₂)
30	269	21,68
40	281	11,28
60	298	2,59

Die Ursache, dass bei einem Abscheidedruck von 30 bar etwa 10-mal so viel Kühlkosten anfallen, als bei 60 bar, liegt an der kleineren Enthalpiedifferenz, die abgeführt werden muss und an der höheren Leistungsziffer die von 3,35 auf 18,25 ansteigt.

Während die Kosten für die Kältemaschine bei konstanten Abscheidebedingungen gleich bleiben, sind die Pumpenkosten vom Druck im Extraktor abhängig.

Der Extraktionsdruck beeinflusst auch die Dampfkosten. Im unteren Druckbereich, z.B. 80, 100 und 200 bar, ist die Erwärmung in der Pumpe noch relativ gering, so dass hohe Dampfkosten anfallen. Mit steigendem Extraktionsdruck werden in Abhängigkeit vom Abscheiderdruck die Dampfkosten immer kleiner. Bei niedrigen Extraktionstemperaturen wird auch bei niedrigen Drücken die optimale Extraktionstemperatur erreicht, wobei keine weitere Wärmezuführung notwendig ist. Diese Prozesse benötigen mit steigendem Extraktionsdruck eine Kühlung des CO₂ nach der Pumpe. Der Punkt, bei dem die Wärmezuführung Null wird, wird

bei 20°C Extraktionstemperatur und 30 bar im Abscheider erst bei einem Extraktionsdruck von 1000 bar erreicht. Ist die Temperatur nach der Pumpe bei 80 bar Extraktionsdruck schon höher als die Extraktionstemperatur, dann sind keine Prozesse mit Wärmezuführung mehr möglich. Betrachtet man die Gesamtkosten, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Kosten für die Kältemaschine bilden den Basisenergieeinsatz, da sie von den Extraktionsbedingungen unabhängig sind. Der Wärmeenergieeintrag wird mit steigender Extraktionstemperatur höher und mit steigendem Extraktionsdruck niedriger auf Grund der stärkeren Erwärmung in der Pumpe bei höheren Drücken. Die Dampfkosten verringern sich weiters mit steigendem Abscheiderdruck, da dieser das gesamte Temperaturniveau der Pumpe in die Höhe treibt. Die Kosten für die CO₂-Pumpe steigen mit dem Förderdruck in der Pumpe. Eine Pumpe, die von 30 auf 1000 bar fördert, verursacht Stromkosten von 31,59 S/t CO₂. Durch das Sinken der Dampfkosten und den Anstieg der Pumpenkosten mit steigendem Druck erhält man eine Gesamtkostenkurve, die bei 200 bis 300 bar Extraktionsdruck ein Minimum aufweist. Werden diese Kurven über die Extraktionstemperatur aufgetragen, so erhält man die Gesamtkostenflächen der Pumpenprozesse. In Abb. 5.4.4. und 5.4.5. sind die Gesamtkostenflächen für konstante Abscheidebedingung oder Extraktionstemperatur in dreidimensionalem Maßstab dargestellt. Bei den Pumpenprozessen mit überkritischer Abscheidung ist es etwas schwieriger, Trends der Kostenentwicklung festzustellen.

Durch hohe Extraktionsdrücke und niedrige Extraktionstemperaturen kann das Temperaturniveau der Pumpe in Extremfällen unter 0°C gedrückt werden. Bei diesen Prozessen ist natürlich ein Kühlen mit Luftkühler nicht mehr möglich, so dass eine Kältemaschine erforderlich wird.

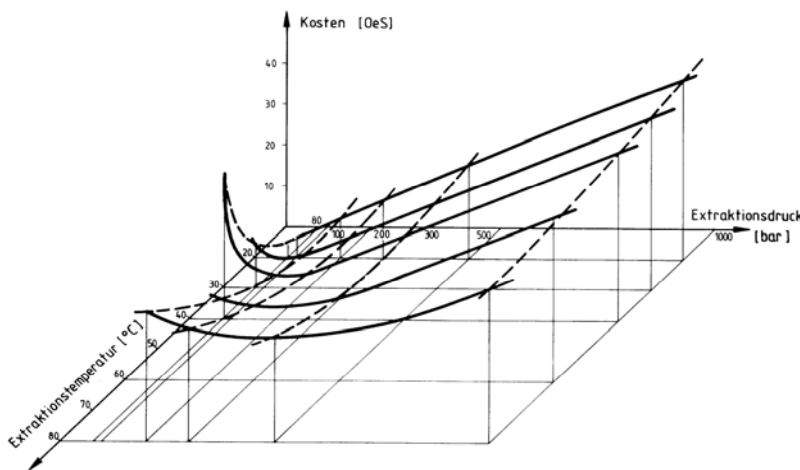


Abb. 5.4.4.: Gesamtkostenfläche für Pumpenprozesse bei konstanten Abscheidebedingungen

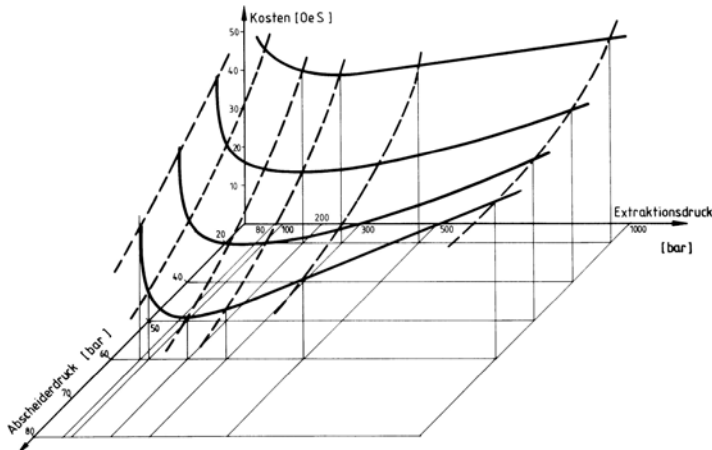


Abb. 5.4.5.: Gesamtkostenfläche für Pumpenprozesse bei konstanter Extraktionstemperatur.

Verdichterprozesse

Wie schon mehrmals erwähnt, fließt der größte Teil der benötigten Energie in den Kompressor. Die Energiekosten für die Ventilatoren der Luftkühlung betragen im Schnitt nur einige Prozent der Verdichterkosten. Bei höheren Verdichtungsverhältnissen, z.B. größer 3,5 geht das Programm auf die Berechnung mehrstufiger Kompressoren über. An den Übergängen zur nächst höheren Stufenzahl treten an den Energieverbrauchskurven Sprungstellen auf. Da diese Sprungstellen für jeden Extraktionsdruck an einer anderen Stelle liegen, können keine geschlossenen Energieverbrauchskurven für verschiedene Extraktionsdrücke aufgetragen werden. Auch bei den Verdichterprozessen gibt es Fälle, wo die Rückkühlung mit Luftkühler nicht mehr möglich ist. Zum besseren Vergleich wurde aber das Programm nicht weiter eingeschränkt. Derart niedrige Temperaturniveaus treten in erster Linie bei hohen Extraktionsdrücken und niedrigen Extraktionstemperaturen auf (z.B. 1000 bar und 20°C). Arbeitet ein Kompressor im unteren Temperaturniveau, so werden die Verdichtungskosten nach unten verzerrt. Dies kann man ausgleichen, indem man höhere Kühlkosten einsetzt oder das gesamte Temperaturniveau des Kompressors erhöht.

Üblicherweise werden bei niedrigen Extraktionstemperaturen nur Extraktionsdrücke bis etwa 150 bar eingesetzt.

Allgemein kann man bei Verdichterprozessen folgende Trends erkennen:

a) Abscheidezustand 30 bar und 269 (K)

Bei niedrigen Extraktionsdrücken und Extraktionstemperaturen verursachen die Verdichterprozesse wesentlich niedrigere Kosten als die Pumpenprozesse. Dies gilt besonders im Bereich der einstufigen Verdichtung. Für den Zustand 100 bar und 293 (K) benötigt der Pumpenprozess 36,63 S und der Verdichterprozess nur 22,49 S. Bei einem Extraktionsdruck von 500 bar sind die Energiekosten für beide Prozesse etwa gleich. Sehr interessant ist auch der Verlauf der Kosten in Abhängigkeit des Extraktionsdruckes. Bei gleichen Abscheidebedingungen ist die Kostenentwicklung fast unabhängig von der Extraktionstemperatur. Die Höhe der Kosten beginnt mit 16,- S bei 80 bar und endet bei etwa 65,- S bei 1000 bar.

b) Abscheidezustand 40 bar und 281 (K)

Das Kostenminimum der Pumpenprozesse wird hier bereits nach unten verschoben. Der Kostenvorteil der Verdichterprozesse erstreckt sich bis etwa 300 bar.

Die Abhängigkeit von der Temperatur im Extraktor ist wieder vernachlässigbar. Die Kosten der einzelnen Prozesse liegen zwischen 11,- und 65,- S. Bei hohen Extraktionsdrücken wirkt sich der Abscheidedruck nur mehr sehr schwach auf die Gesamtkosten aus.

c) Abscheidezustand 50 bar und 289 (K)

Hier liegen die Kosten für 100 bar bei etwa 10,- S. Diese Werte können beim Pumpenprozess nur im untersten Temperaturbereich erreicht werden. Bei 50 bar Abscheidung wird bereits eine Kostensenkung im oberen Druckbereich erkennbar. Weiters sind die Kostensprünge beim Wechseln der Stufenzahl ausgeprägter.

d) Abscheidezustand 60 bar und 298 (K)

Der untere Druckbereich wird erwartungsgemäß noch günstiger. Für 80 bar Extraktionsdruck werden nur noch 3,70 S benötigt und für 100 bar etwa 7,50 S. Auf Grund der hohen Leistungsziffer der Kältemaschine bei 25°C sind auch die Pumpenprozesse kostengünstig. Bei niedrigeren Extraktionstemperaturen belaufen sich die Verdichterkosten bei 200 bar etwa doppelt so hoch wie beim Pumpenprozess. Der Einfluss der Extraktionstemperatur ist auch bei diesen Verdichterprozessen äußerst gering.

e) Abscheidezustand 80 bar und 308 (K)

Bei 80 bar Abscheiderdruck verläuft der gesamte Prozess in Bezug auf Druck im überkritischen Bereich. Dies ermöglicht zahlreiche Freiheitsgrade, da man nicht mehr an ein Zweiphasengleichgewicht gebunden ist. In diesem Bereich sind die kostengünstigsten

Kreisprozesse möglich. Wie vorher erwähnt, ist auch der apparative Aufwand bei überkritischen Prozessen am geringsten.

Abschließend soll noch auf eine der wichtigsten Erkenntnisse dieser Kreisprozessberechnung hingewiesen werden.

Die Berechnung der Verdichterprozesse ergibt, dass bereits nach der ersten Stufe der kritische Druck überschritten wird. Nach der Rückkühlung erreicht das CO₂ das Flüssigkeitsgebiet. Die zweite Stufe des Kompressors entspricht daher eher einer Flüssigkeitspumpe. Auch für den Fall, dass nur auf 30°C zurückgekühlt wird, kann das in der zweiten Stufe angesaugte CO₂ nicht als Gas bezeichnet werden. Dies gilt daher auch für die dritte Stufe, falls eine benötigt wird. Aus klassischer technischer Sicht gibt es daher nur einen einstufigen Verdichterprozess. Alle mehrstufigen Prozesse sind dann Mischprozesse. Liegt der Ansaugpunkt der zweiten Stufe in der Nähe des kritischen Punktes, dann ist nicht mehr eindeutig geklärt, ob man einen Kompressor oder eine Pumpe einsetzt. Die einzusetzende Maschine muss dann beide Aufgaben erfüllen können.

5.4.4.2. Einfluss der Kosten bei nicht optimaler Abscheidung

Bisher wurde bei den Prozessen mit unterkritischer Abscheidung zu den jeweiligen Abscheidedrücken die optimale Abscheidetemperatur gewählt. Diese liegt zwischen 2 und 5 (K) über der Satttdampf temperatur. Es wäre auch möglich, die Satttdampf temperatur selbst als Abscheidetemperatur zu verwenden. Allerdings muss man beachten, dass bei größeren Extraktmengen der Siedepunkt im Abscheider erhöht wird und sich dadurch eine Mischung von flüssigem CO₂ und Extrakt im Abscheider aufstaut. Dies hat zur Folge, dass sich das Extrakt vom Lösungsmittel nicht mehr ausreichend trennt und die Mischung im Kreislauf geschleppt wird. In Versuchsanlagen wird daher das CO₂ etwa 5 (K) über die Satttdampf temperatur erwärmt. Bei Großanlagen und den vorhin angeführten Kreisprozessberechnungen wird eine Überhitzung im Abscheider von 2 (K) angenommen. Es gibt auch Extraktionsprobleme, wo eine weit höhere Überhitzung notwendig ist. Dies ist bei allen Extrakten der Fall, die erst ab einer gewissen Temperatur fließfähig werden. Um die Abhängigkeit der Betriebskosten von der Überhitzungstemperatur zu untersuchen, wurden zahlreiche Prozesse bei verschiedenen Abscheidedrücken durchgerechnet. Als konstante Extraktionsbedingungen sind 200 bar und 40°C gewählt worden - ein Zustand, der sehr oft in der Naturstoffextraktion verwendet wird. Bei

einem bestimmten Druck im Abscheider wird die Temperatur jeweils um 2, 5, 10, 15 und 20 (K) überhitzt.

a) Diskussion bei 30 bar Abscheiderdruck

Da der Extraktionszustand unverändert angenommen ist, bleiben bei den Pumpenprozessen die Wärmeenergiezufuhr und die Energie für die Pumpe konstant. Die Veränderungen der Energiekosten können sich daher nur auf die Kältemaschine beziehen. Für die optimale Abscheidung belaufen sich die Kosten für die Kondensation auf 21,94 S/tCO₂, bei 10 (K) Überhitzung sind das 22,89 S/tCO₂, und bei 20 (K) Überhitzung erhöht sich dieser Wert auf 23,69 S/tCO₂. Betrachtet man die Gesamtkosten, so erhöhen sich diese von 44,71 auf 47,13 S/tCO₂.

Bei den Verdichterprozessen ist diese Kostensteigerung stärker ausgeprägt. Hier steigen sowohl die Kosten für die Kompression als auch die Kühlkosten. Während die Verdichtungskosten von 20,50 S/tCO₂ auf 23,53 S/tCO₂ steigen, erhält man bei den Kühlkosten beinahe eine Verdoppelung. Sie steigen von 2,53 S/tCO₂ auf 4,53 S/tCO₂.

b) Abscheidedrücke 40 bar und 50 bar

Bei diesen Abscheidedrücken sind ähnliche Trends wie bei 30 bar zu erkennen.

c) Druck im Abscheider 60 bar

Bei den Pumpenprozessen fällt die Kostensteigerung nur mehr gering aus. Dies liegt daran, dass bei 60 bar Abscheidedruck die Kosten der Kältemaschine im Vergleich zum Gesamtprozess eher gering sind. Durch die Leistungsziffer von 18,25 verläuft die Kostensteigerung der Kältemaschine nur mehr sehr flach. Anders ist die Situation bei den Verdichterprozessen. Hier ist die Kostensteigerung mit 8,0 S/tCO₂ unter allen unterkritischen Prozessen am höchsten.

d) Druck im Abscheider 80 bar

Bei den überkritischen Abscheidezuständen steigen die Gesamtkosten kontinuierlich mit der Temperaturerhöhung. Da alle Zustandsänderungen außerhalb des Zweiphasengebietes ablaufen, bleibt nur mehr die Pumpenenergie konstant. Die Kostenerhöhung um mehr als das Doppelte kann auf die Dampfkosten zurückgeführt werden, da diese von 21,78 S/tCO₂ auf 35,84 S/tCO₂ steigen. Beim Verdichterprozess steigen die Verdichtungskosten von 10,45 S/tCO₂ auf 15,70 S/tCO₂.

5.5. Probleme bei der Abscheidung

Im Kapitel 5.2. wurde bereits hingewiesen, dass man versucht, im Extraktor eine möglichst hohe Beladung zu erreichen und im Abscheider eine möglichst niedrige. Diese Restbeladung des Lösungsmittels nach dem Abscheider ist daher immer durch das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht gegeben. Der Abscheider entspricht einer einstufigen Destillation. Werden in der Extraktionsstufe schwer flüchtige Öle aus einer Matrix extrahiert, so ist die Abscheidung meist problemlos. Dies gilt besonders für pflanzliche Öle. Das Phasengleichgewicht dieser Mischung weist für CO₂ einen derart hohen Verteilungskoeffizienten auf, dass in der Gasphase die Öle nur mehr im Spurenbereich gelöst sind. Die Abscheidung ist dann für den technischen Betrieb vollkommen ausreichend. Ist ein Extrakt bei optimaler Abscheidetemperatur fest oder zu zähflüssig, um ausfließen zu können, dann besteht die Möglichkeit, die Temperatur im Abscheider zu erhöhen. Bei höheren Temperaturen erreicht andererseits der Dampfdruck von leicht flüchtigen Substanzen derart hohe Werte, dass diese im Gasstrom wieder mitgeschleppt werden. Reicht eine Temperaturerhöhung im Abscheider nicht aus, dann muss entweder der Abscheider jedes Mal, wenn er voll ist, geöffnet werden oder das Extrakt wird in einer anderen Flüssigkeit gelöst. Wichtigstes Beispiel für diesen Fall ist die Abscheidung von Coffein nach der Kaffee-Extraktion. Da für den Extraktionsprozess ein mit Wasser gesättigtes CO₂ verwendet wird, und ein Teil des Wassers in der Abscheidestufe ausfällt, erhält man als Extrakt eine wässrige Coffeinelösung.

Die größten Probleme treten bei der Abscheidung von leicht flüchtigen Substanzen auf. Obwohl leicht flüchtige Mischungen üblicherweise durch Destillation bei Normaldruck getrennt werden, gibt es auch in diesem Bereich größere Themenkreise, die für die HDE interessant wären.

Als allgemeine Richtlinien gelten, dass ölige Extrakte leicht abscheidbar sind, während leicht flüchtige Substanzen und feste Extrakte eigene Einrichtungen zu deren Abscheidung benötigen. In der HDE werden Substanzen als leicht flüchtig bezeichnet, wenn deren Siedepunkt etwa unter 150°C liegt.

5.5.1. Abscheidung von Wachsen

Man hat bereits sehr früh erkannt, dass der Drosselvorgang zur Abscheidung eine notwendige, aber relativ nutzlose Zustandsänderung darstellt. Eine Rückgewinnung der Verdichtungsenergie ist auf Grund der Extraktabscheidung während der Zustandsänderung technisch kaum möglich. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Drosselvorgang in Stufen durchzuführen und damit eine Fraktionierung des Extraktes zu erreichen. Da auch bei Temperaturerhöhung oder Temperaturverminderung Abscheidung auftritt, kann auch diese Zustandsänderung zur Fraktionierung herangezogen werden.

Eine HDE-Anlage besteht dann aus einem oder mehreren Extraktoren und mehreren Abscheidebehältern (meist 3 Stück). Jeder dieser drei Abscheider muss mit allen Regeleinrichtungen ausgestattet sein. Vor jedem Abscheider ist ein Drosselventil und ein Wärmeaustauscher eingebaut. Weiters müssen für jeden Abscheider die Sicherheitseinrichtungen vorhanden sein. Bei Versuchsanlagen ist der Betrieb von mehrstufigen Abscheidern auf Grund hintereinander geschalteter Druckregelkreise relativ aufwendig.

Zweitens wird das ohnedies nur in geringen Mengen anfallende Extrakt auf drei Abscheider aufgeteilt, womit sich die quantitative Reproduzierbarkeit der Versuche reduziert. Die Trennung der Substanzen hängt von der Steilheit der Zustandsänderung ab. In den einzelnen Stufen wird daher immer nur eine mehr oder minder hohe Anreicherung von Substanzgruppen erreicht. Bei einem Extrakt, dessen Inhaltsstoffe einer ähnlichen chemischen Gruppe angehört, sollte zwischen den einzelnen Abscheidern ein Druckunterschied von 50 bis 100 bar vorliegen um eine ausreichende Anreicherung zu erhalten. Sehr interessant erscheint diese Art einer Fraktionierung für Extrakte, die aus Wachsen und ätherischen Ölen bestehen /42/. Fast alle Naturstoffextrakte, die aus Blättern oder Blüten gewonnen werden, enthalten Wachsbestandteile. Die Beladung von Wachsen in CO₂ ist sehr stark temperaturabhängig. Wird z.B., gepulvertes Wermuthkraut mit überkritischem CO₂ bei 100 bar und 40°C extrahiert, dann besteht das Extrakt hauptsächlich aus Cuticularwachs und Sesquiterpenlactone und Komponenten des ätherischen Öls. Mittels fraktionierter Abscheidung in drei Stufen kann in der ersten bei 70 bar und 0°C das Cuticularwachs angereichert werden, bei 70 bar und 40°C erhält man in der zweiten Stufe hauptsächlich die Sesquiterpenlactone und in der dritten Stufe wird bei 30 bar und 0°C das restliche ätherische Öl abgeschieden.

Ähnliche Fraktionierungen sind bei der Extraktion von Pyrethrum möglich /43, 44/.

5.5.2. Abscheidung von leicht flüchtigen Substanzen

Wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, bereitet die Abscheidung von leicht flüchtigen Substanzen aus dem CO₂-Strom große Schwierigkeiten. Eine fraktionierte Abscheidung in mehreren Abscheidern bei verschiedenen Druck- und/oder Temperaturstufen führt in diesem Fall nicht zum Ziel. Meist ist gar keine Fraktionierung des Extraktes erwünscht, sondern eine möglichst quantitative Abscheidung aller Substanzen aus dem CO₂-Strom. In einigen Fällen müssen Substanzen abgeschieden werden, die nur noch im Spurenbereich im Gas gelöst sind. Zwei dieser Extraktionsprobleme sollen im folgenden erörtert werden.

Die Regenerierung von beladener Aktivkohle.

Verbrauchte Aktivkohle wird üblicherweise durch Dampfstrippen regeneriert. Nach der Kondensation des Lösungsmittel-Dampfgemisches bildet sich ein Zweiphasensystem mit der organischen Lösungsmittelphase und der Wasserphase, die meist noch erhebliche Konzentrationen von organischen Substanzen aufweist. Zahlreiche Versuche, diese beladene Aktivkohle mit HDE zu regenerieren, haben gezeigt, dass die organischen Substanzen sehr gut mit CO₂ extrahierbar sind. Es gibt daher zahlreiche Patente und Veröffentlichungen, die verschiedene Regenerationsverfahren von Aktivkohle vorschlagen und beschreiben. Auf Grund der unzureichenden Abscheidung aus dem CO₂-Strom ist derzeit noch keine technische Anwendung realisiert worden. Je nach Flüchtigkeit der organischen Substanzen wird die Aktivkohle im Schnitt nur zu etwa 70% regeneriert, dann stellt sich in der HDE-Anlage ein Gleichgewicht ein und das CO₂ mit der Restbeladung wird nur mehr im Kreislauf gepumpt.

Weitere Anwendungsbereiche, bei denen gelöste Substanzen im Spurenbereich abgeschieden werden müssen, liegen in der Aroma-Extraktion. Hier gäbe es einige Problemstellungen, Aromen aus Fruchtsäften oder auch aus alkoholischen Getränken zu extrahieren. Weitere Anwendungen gibt es bei der Herstellung von speziellen Parfum-Kompositionen. Da die Qualität dieser Feinaromen sensorisch beurteilt wird, kann bei Fehlen einer einzigen Komponente das ursprüngliche Aroma nicht mehr wiedergegeben werden.

Die menschliche Nase ist in der Lage, auf Substanzen zu reagieren, die im Einsatzprodukt nur im ppm-Bereich vorhanden sind. Fehlen Spuren einer bestimmten Substanz, so wird sensorisch ein verändertes Aroma empfunden.

Entsprechend den Gleichgewichtsmessungen wird man versuchen, den Druck und die Temperatur im Abscheider zu senken. Dabei muss man darauf achten, dass kein Wasser mit dem Extrakt mitgeschleppt wird, wenn die Temperatur unter 0°C sinkt. Dieses würde sofort nach der Drosselung gefrieren und die Leitungen verlegen. Im Bereich von -20°C und 18 bar beginnt für CO_2 der Bereich des idealen Gases. Betrachtet man Abb. 5.2.5., wo die Beladung von Naphtalin in Ethylen aufgetragen ist, so sieht man, dass im Bereich, wo das ideale Gas in den nicht idealen Zustand übergeht, ein Minimum in der Beladung auftritt. Reicht der Abscheidungsgrad, der bei diesem Minimum erreicht werden kann, nicht aus, so muss die Temperatur weiter gesenkt werden. Die unterste Grenze für die Temperatursenkung ist der Sublimationspunkt des CO_2 bei $-78,5^{\circ}\text{C}$. Bei weiterer Senkung der Temperatur füllt sich der Abscheider mit festem CO_2 . Derart tiefe Temperaturbereiche werden im Labor nicht mit einem Wärmeaustauscher erzeugt, sondern man entspannt das CO_2 auf Normaldruck und kühlt das Gas anschließend im direkten Kontakt mit Trockeneis, wobei eine Temperatur von -76°C erreicht wird. Man kann sich vorstellen, dass für großtechnische Produktionen derartige Abscheideverfahren äußerst kostenintensiv sind. Eine Berechnung der Betriebskosten ergibt, dass allein für den Kreisprozess ohne Kosten für das Trockeneis etwa 150 bis 160 S/tCO_2 erforderlich sind. Trotzdem gibt es in der Aromaforschung Probleme, wo selbst eine Abscheidung bei -76°C nicht ausreichend ist. Eine weitere Reduzierung der Temperatur ist nicht mehr möglich.

Im folgenden soll nun eine eigene neue Verfahrensvariante zur Abscheidung leicht flüchtiger Substanzen dargestellt werden. Dieses Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass leicht flüchtige Substanzen in einer Hochdruckrektifikationskolonne vom Lösungsmittel getrennt werden. In der Literatur sind einige Hochdruckrektifikationsverfahren beschrieben. Diese dienen aber zur Trennung von schwer flüchtigen Substanzen bei niedrigen Temperaturen. Die genannten Verfahren können in der konventionellen Rektifikation am ehesten mit der Schleppmitteldestillation verglichen werden /45, 46, 47/.

Abb. 5.5.1. zeigt den Vergleich zwischen der bisher verwendeten einstufigen Abscheidung und der mehrstufigen Lösungsmitteldestillation.

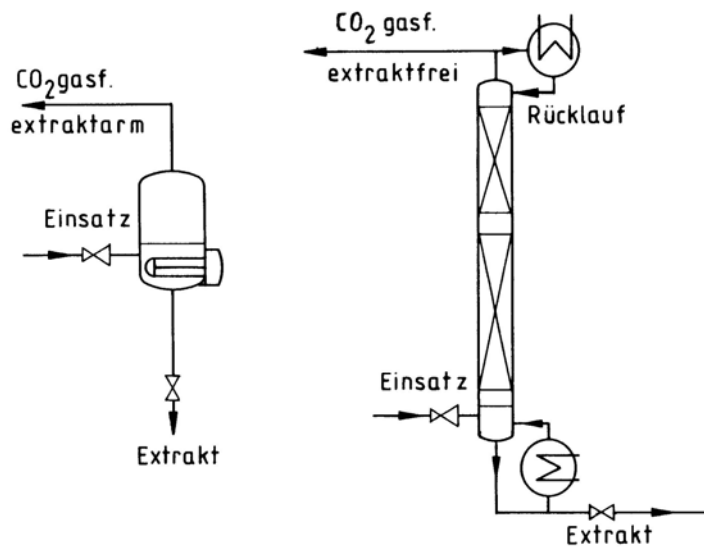


Abb. 5.5.1.: Hochdruckrektifikationskolonne zur Abscheidung leicht flüchtiger Substanzen

Die Lösungsmittelaufarbeitung entspricht jener bei Normaldruck, wenn die Siedepunkte zwischen Lösungsmittel und Extrakt nicht zu stark differenzieren. Durch Erhöhung des Rücklaufverhältnisses und Veränderung der Stufenzahl kann die Reinheit des Lösungsmittels in weiten Bereichen variiert werden. Bei der einstufigen Abscheidung kann, wie vorhin erwähnt, die Reinheit des Gases nur durch Temperatur und Druck beeinflusst werden. Ist auch bei niedrigsten Temperaturen eine Restbeladung feststellbar, so ist mit der einstufigen Abscheidung kein befriedigendes Ergebnis zu erwarten. Diese Einschränkungen sind bei der Rektifikationskolonne nicht gegeben. Durch Erhöhung der Trennstufen kann die Temperatur bei gleicher Reinheit wesentlich erhöht werden. Damit kann z.B. bei 60 bar und 25°C in der Rektifikationskolonne eine gleiche oder höhere Reinheit des Lösungsmittels erreicht werden wie mit einer einstufigen Abscheidung bei 1,5 bar und -76°C. Eine Abscheidung bei höheren Temperaturen hat weiters den großen Vorteil, dass die Leitungen nicht vereisen können. Alle Naturstoffe enthalten noch eine gewisse Menge an Restfeuchte, die größtenteils mitextrahiert wird. Bei der Extraktion von Fruchtaromen führt eine Abscheidung unter 0°C immer zu Vereisungen der Leitungen. Extrahiert man Aromen aus alkoholischen Getränken, dann wird durch den hohen Alkoholgehalt des Extraktes der Schmelzpunkt stark erniedrigt und damit ist auch eine Abscheidung unter 0°C möglich.

Auch die Wirtschaftlichkeit der Abscheidung wird durch eine Destillationskolonne mit Rücklauf verbessert. Abgesehen davon, dass verfahrenstechnische Prozesse bei -50°C bis -70°C aus Kostengründen nur sehr selten angewandt werden, sind Störfälle durch Vereisen der Leitungen nicht auszuschließen. Tiefe Abscheidetemperaturen verursachen sowohl hohe Investitionskosten als auch hohe Betriebskosten. Die hohen Investitionskosten ergeben sich aus dem Bedarf von mehrstufigen Kältemaschinen und mehrstufigen CO_2 -Kompressoren, die zur Rekompression des Lösungsmittels benötigt werden. Weiters müssen alle Anlagenteile gut isoliert werden.

Die hohen Betriebskosten werden in erster Linie durch den Energiebedarf der Kompressoren verursacht. Die berechneten Kreisprozesskosten für einen Extraktionszustand von 100 bar und 20°C steigen für verschiedene Abscheidedrücke wie folgt an:

Tabelle 5.5.1.: Kosten des Kreisprozesses bei niedrigen Abscheidedrücken

Druck (bar)	Temperatur (K)	Kosten (ÖS/tCO ₂)
60	298	7,46
30	273	23,75
2	273	154,78

Die Energiekosten steigen um das Zwanzigfache und zur Verdichtung wird ein vierstufiger Kompressor benötigt. Für die vorhin beschriebene Destillationskolonne fallen als Betriebskosten die Kreisprozesskosten bei einem Abscheidedruck von 40 bis 60 bar an, die Kosten für den Lösungsmittelrücklaufkühler und die Kosten für den Sumpfverdampfer. Aus dem Sumpfverdampfer kann schließlich das Extrakt abgezogen werden. Die Investitionskosten werden vor allem durch die Destillationskolonne und den gestiegenen Regelaufwand beeinflusst.

5.6. Zusammenfassung des Auslegungskonzeptes

Ziel dieser Arbeit ist es, wie in Punkt 2. bereits erwähnt, in Analogie zu anderen verfahrenstechnischen Prozessen ein Konzept zur Auslegung von Hochdruckextraktionsanlagen zu erstellen. Um die zahlreichen Parameter, die den Prozess beeinflussen, besser erfassen zu können, wird das gesamte Entwicklungsprogramm eines neuen Verfahrens in Hauptprobleme

geteilt. Diese Unterteilung erhöht sowohl die Übersichtlichkeit der einzelnen Problemgruppen, als auch die Effizienz der experimentellen Arbeit. Die einzelnen Experimente können gezielter auf die entsprechende Problemstellung angesetzt werden. Dies führt auch zur schnelleren Ermittlung von Einzelergebnissen. Mit der Kenntnis, wie sich die einzelnen Parameter auf den Gesamtprozess auswirken, lassen sich diese zu einem Gesamtkonzept zusammenfügen. Damit einerseits verhindert wird, dass die Gesamtentwicklung in zu kleine Teile zerlegt wird und andererseits nicht zu viele Faktoren in einem Hauptparameter untergebracht werden müssen, wird ein Kompromiss von vier Teilen gewählt.

Diese sind:

- die vorgegebenen Grunddaten
- die thermodynamischen Zustände im Extraktions- und Abscheideapparat
- der Stoffaustausch
- der HDE-Prozess im T-s-Diagramm.

Zu diesen vier Hauptproblemen kommen noch spezielle stoff- oder prozessbedingte Zusatzparameter, wie z.B. Probleme bei der Abscheidung, wenn leicht flüchtige Substanzen extrahiert werden.

Um die einzelnen Parameter messen zu können, musste zuerst eine Versuchsanlage geplant und gebaut werden. Die Anforderungen, die diese Versuchsanlage erfüllen sollte, waren durch ein Industrieprojekt vorgegeben. Der Extraktor ist so ausgelegt und gebaut, dass er möglichst universell und für verschiedenste Naturstoffprodukte einsetzbar ist. Er ist weiters auf einer eigenen Hebevorrichtung aufgehängt und kann trotz des Eigengewichtes von mehr als 100 kg mit einer Hand bewegt werden. Alle Anschlüsse in den Extraktor gehen durch den Deckel-flansch, so dass beim Öffnen des Druckbehälters keine Leitungen abmontiert werden müssen. Das maximale Volumen des Extraktors beträgt 10,5 l und der maximale Betriebszustand liegt bei 200°C und 325 bar. Als Lösungsmittel wird in erster Linie CO₂ verwendet, welches aus einem sich in der Nähe befindlichen Vorratstank entnommen werden kann. Bei Beachtung der entsprechenden Sicherheitsvorschriften können auch andere Gase eingesetzt werden (z.B. Ethan, Propan, Ethylen, Propen, Trifluormethan, Distickstoffoxid usw.). Zur Erhaltung des Lösungsmittelkreislaufes ist eine Pumpe eingebaut. Kompressoren für diesen Druck und diese Förderleistung werden aus Kostengründen nur dann eingesetzt, wenn dies der Prozess erfordert. Die Pumpe hat eine maximale theoretische Förderleistung von 90 l/h, wobei sie auf

Grund der Kompressibilität des CO₂ praktisch 60 kg/h leistet. Alle produktberührenden und lösungsmittelberührenden Anlagenteile sind aus CrNiMo-Stahl mit der Werkstoff-Nr. 1.4571 gefertigt. Das Fließbild der Versuchsanlage ist in Abb. 4.1. dargestellt.

5.6.1. Die vorgegebenen Grunddaten

Diese sind:

- Die gewünschte Kapazität einer Anlage
- die Extraktionsausbeute im Verhältnis zur maximal möglichen
- der Gehalt an extrahierbarer Substanz
- die Aufbereitung des Rohmaterials für die Extraktion
- das spezifische Volumen des aufbereiteten Einsatzmaterials
- die technisch notwendige und/oder vorgegebene Prozessführung

Zu Beginn eines Extraktionsproblems versucht man, eine möglichst weitreichende Information über das betreffende Einsatzmaterial zu sammeln. Um eine bestimmte Substanz oder ein Oleoresin aus einer Droge zu extrahieren, muss man genau wissen, wo und in welcher Form der zu extrahierende Stoff in der Droge vorliegt. Bei bekannten Substanzen, für die eine Analysenvorschrift und ein Standard vorhanden ist, kann der Wertstoffgehalt mittels Analytik bestimmt werden. Extrahiert man einen Gesamtauszug, dann bestimmt man die maximale Extraktionsausbeute mit einem Langzeitversuch. In dieser Arbeit liegen die Versuchszeiten für die maximale Ausbeute bei 15 bis 30 Stunden. Bei Ringelblumen und Arnika, wo keine HDE-Extrakte auf dem Markt sind, wurden diese mit der Soxhletextraktion verglichen. Mittels einer Soxhletextraktion mit Ethanol und Dichlormethan wurde der Extraktgehalt der Einsatzprodukte in diesen Lösungsmitteln bestimmt. Durch eine weitere Soxhletextraktion der Rückstände nach der Hochdruckextraktion konnten dann Rückschlüsse gemacht werden, welche Substanzgruppen in welchen Mengen mit der HDE extrahiert werden können. Ähnliches gilt für die Extraktion von ätherischen Ölen. Das Drogenmaterial wurde vor und nach der Extraktion einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Die Differenz der abgeschiedenen Ölmenge ergab den Extraktionsgrad des ätherischen Öles.

Die Aufbereitung des Rohmaterials für die Extraktion. Wenn keine speziell für die HDE angepasste Aufschlussmethode bekannt ist, versucht man zuerst mit jenen Aufschlussmethoden auszukommen, die auch für die konventionelle Extraktion angewendet werden. Für Drogen,

bei denen ein mechanischer Aufschluss notwendig ist, d.h. dass die Substanz nicht chemisch gebunden, sondern frei verfügbar in der Zelle eingebettet ist, genügt normalerweise ein Mahlen des Einsatzproduktes.

Mit der Entwicklung der Naturstoffextraktion haben sich für die einzelnen Einsatzprodukte spezielle Mahlmethode durchgesetzt (z.B. Walzenstuhl für Raps). Der für die Stoffaustauschuntersuchungen verwendete Raps wurde ebenfalls mit einem Walzenstuhl gemahlen. Für Ringelblumen und Arnika wurde eine spezielle Blütenmühle verwendet.

Einige Drogen mit chemisch gebundenen Substanzen sind nach konventioneller Aufschlussmethode nicht extrahierbar. Dies gilt z.B. für die Alkaloide. Die aufgeschlossenen freien Basen reagieren mit dem CO_2 im Extraktor zu Carbonat, welche im CO_2 nicht löslich sind. Für diese Einsatzprodukte müssen neue Wege eines Aufschlusses gefunden werden. Drogen, die mit Wasser aufgeschlossen werden, wie grüne Kaffeebohnen oder Tee, können mit derselben Aufschlussmethode auch in der HDE eingesetzt werden.

Das spezifische Volumen des aufbereiteten Einsatzproduktes.

Da Hochdruckapparate teuer sind, wird man versuchen, das spezifische Volumen so klein wie möglich zu erreichen. Die wichtigsten Methoden zur Reduzierung des spezifischen Volumens sind das Mahlen von Blüten und Blättern und das Pelletieren (z.B. bei Hopfen).

Bei Ringelblumen kann das spezifische Volumen durch Mahlen um den Faktor 10 verringert werden.

Schließlich gehört die Prozessführung selbst zu den vorgegebenen Daten. Diese sind z.B. durch technische Einschränkungen gegeben. Für die Feststoffextraktion ist derzeit nur ein diskontinuierlicher Betrieb durchführbar, während für die Flüssig-Flüssig-Extraktion auch eine kontinuierliche Gegenstromextraktion möglich ist. Bei Einsatzstoffen, die zur Klumpenbildung neigen, kann es erforderlich sein, diese in einem Rührkessel zu extrahieren.

5.6.2. Thermodynamische Zustände

In der HDE lässt sich das Phasengleichgewicht durch Variieren von Druck und Temperatur in einem weit höheren Ausmaß verändern als dies in der konventionellen Extraktion möglich ist. Üblicherweise setzt man in der konventionellen Extraktion Lösungsmittel ein, die mit der zu extrahierenden Substanz in jedem Verhältnis mischbar sind. Bei der HDE gibt es in Abhängigkeit vom Zustand im Extraktor meist Grenzen für die Beladung. Da das Phasengleichgewicht die effektive Beladung des CO₂ im Extraktor beeinflusst, wirkt sich dieses auch auf das Lösungsmittelverhältnis aus.

Ziel dieser Untersuchung ist es daher, eine möglichst hohe Beladung im Extraktionsschritt und eine möglichst niedrige im Abscheideschritt zu erreichen. Der Druck nach oben wird durch technische und wirtschaftliche Aspekte beschränkt, während die Höhe der Temperatur durch die thermische Stabilität der eingesetzten Naturstoffe vorgegeben ist.

Wichtige Einflussgrößen auf den Zustand im Extraktor sind auch die Qualitätsmerkmale des Extraktes. Zur Messung der Gleichgewichtsbeladung wurde die Versuchsanlage als Gleichgewichtsapparatur adaptiert. Als bestmögliche Messmethode für das Phasengleichgewicht stellt sich das statische Verfahren mit analytischer Auswertung heraus. Da das Extraktortvolumen mit 10,5 l für eine Gleichgewichtsapparatur eigentlich zu groß ist, konnte bei der Messung eine hohe Stabilität für Druck und Temperatur erreicht werden. Das Messverfahren ist in Punkt 5.4.2. beschrieben. Als Einsatzprodukte für die Gleichgewichtsmessung wurden Raps und Arnika gewählt. Arnika ist ein typischer Vertreter jener Einsatzstoffe, aus denen man Gesamtauszüge extrahiert, während Raps ein Beispiel für die großtechnische Extraktion von pflanzlichen Ölen darstellt. Für Raps wurden Messungen für verschiedene Drücke zwischen 275 und 97 bar und für Temperaturen zwischen 20 und 60°C durchgeführt.

Beim Auftragen der Messergebnisse, wobei die Dichte der drei Temperaturen über die Konzentration dargestellt ist, erkennt man deutlich die starke Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von der Dichte. Bei Arnika ist die Messung des Gleichgewichtes etwas komplizierter. Da zu Beginn der Extraktion andere Substanzgruppen extrahiert werden als am Ende bezieht sich die Gleichgewichtsmessung nur auf die am Anfang extrahierten Substanzen. Die gleiche Darstellungsart wie für Raps ergibt, dass die Abhängigkeit von der Dichte wesentlich kleiner ist. Alle Messpunkte der Gleichgewichtsmessung von Arnika liegen im Bereich zwi-

schen 0,2 und 0,33 Gew%. Als effektiver Extraktionsdruck für Arnika und Ringelblumen wurde schließlich 220 bar gewählt.

Rechnerische Behandlung von Phasengleichgewichten bei hohen Drücken.

Das Ziel einer Modellierung von Abhängigkeiten ist immer, mit möglichst wenigen Messpunkten ein möglichst großes Gradientenfeld zu beschreiben. Eine einfache und gute Beschreibung des Phasengleichgewichtes würde auf Grund der recht aufwendigen Messmethode bei hohen Drücken den experimentellen Aufwand stark reduzieren. Zur Beschreibung von Gleichgewichten in der HDE haben sich drei Gleichungssysteme bewährt.

Diese sind:

- Empirische Zustandsgleichungen
- halbempirische Zustandsgleichungen
- Ableitungen vom Assoziationsgesetz und/oder von den Entropien

Die empirischen Zustandsgleichungen, wie z.B. die Bender-Gleichung, sind wegen der hohen Parameterzahl und des hohen mathematischen Aufwandes nur auf wenige Grundstoffe beschränkt (Sauerstoff, Argon, Stickstoff, Kohlendioxid usw.).

Die erfolgreichste halbempirische Zustandsgleichung ist jene von Redlich und Kwong. Von dieser Gleichung gibt es zahlreiche Modifikationen. Die Variante von Peng und Robinson ist in der Lage, das Verhalten im kritischen und überkritischen Bereich recht genau zu beschreiben und wird daher sehr oft in der HDE angewandt. Sie eignet sich sehr gut zur Beschreibung von einfachen Gemischen, die nach Möglichkeit nur aus zwei Stoffen bestehen sollen und deren Stoffdaten sehr genau bekannt sind.

Sind von den gelösten Substanzen keine Stoffdaten bekannt, so benützt man meist Ableitungen aus dem Massenwirkungsgesetz. Die bekannteste Ableitung, sie wurde zur Beschreibung der Beladung von Triglyceriden und Fettsäuren in CO_2 und C_2H_2 entwickelt, stammt von Josef Chrastil. Diese Gleichung ist besonders einfach in der Handhabung und wurde auch zur Beschreibung der Rapsöl- CO_2 -Messungen herangezogen. Die dazu notwendigen Parameter wurden mit einem Ausgleichsprogramm ermittelt. Der Vergleich der gerechneten und gemessenen Werte ergab einen durchschnittlichen Fehler von 4,2%. Die gerechneten Kurven und die Messpunkte sind in Abb. 5.2.6. dargestellt.

5.6.3. Stoffaustausch

Betrachtet man die einzelnen Hauptparameter, die den HDE-Prozess beeinflussen, so zählt der Stoffaustausch zu den am mangelhaftesten untersuchten Parameter. Das Ziel dieser Stoffaustauschuntersuchungen ist die Ermittlung des optimalen spezifischen Lösungsmitteldurchsatzes (kg CO₂/kg Einsatz und Zeit). Da dieser Parameter sowohl den Lösungsmittelverbrauch als auch die Extraktionszeit beeinflusst, ist es notwendig, ein dreidimensionales Parameterfeld zu optimieren. Einfach ausgedrückt bedeutet dies, dass man im Extraktionsschritt das Lösungsmittel möglichst hoch beladen will und diese Beladung in möglichst kurzer Zeit erreicht. In Analogie zur konventionellen Extraktion sind die Diffusion und die Hydrodynamik die beiden Haupteinflussgrößen für den Stoffaustausch.

Diffusion

Bei der Naturstoffextraktion sind zwei Arten einer Diffusion zu beachten. Liegt der extrahierbare Wertstoff frei verfügbar vor, so ist ein direkter Kontakt zwischen Lösungsmittel und Wertstoff möglich. Der Wertstoff diffundiert in das Lösungsmittel, ähnlich wie in der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Die zweite Art ist die Diffusion durch biologische Membranen. Bei allen Prozessen, wo der Wertstoff in einer Zelle eingeschlossen ist, muss dieser durch die Zellmembran diffundieren. Dieser langsame Diffusionsprozess verursacht die langen Extraktionszeiten bei der Verarbeitung von biologischem Einsatzmaterial. Den ersten Teil des Extraktionsprozesses, in dem der frei verfügbare Wertstoff vom vorbeifließenden Lösungsmittel aufgenommen wird, nennt man Auswaschzone. Den zweiten Teil, bei dem der Stoffaustauschprozess von der Diffusion durch die Zellmembran dominiert wird, nennt man Diffusionszone.

Hydrodynamik

Die Hydrodynamik beeinflusst die Geometrie des Extraktors. Bei Festbettextraktoren ist es meist erforderlich, die Korngrößenverteilung zu optimieren. Große Korngrößen erzielen eine gute Strömungsverteilung. Dafür wird die Diffusion negativ beeinflusst. Bei zu kleinen Korngrößen kommt es zur Ausbildung von Lösungsmittelkanälen, erhöhter Rückvermischung und eventuell zur Bildung einer Wirbelschicht.

Einfluss des Rührens

Die Extraktionsversuche im Rührkessel zeigen, dass durch Rühren des Einsatzproduktes die Stoffaustauschgeschwindigkeit erhöht werden kann. Sowohl die Extraktion von Ringelblumen als auch jene von Arnika zeigt, dass die beiden Extraktionszonen (Auswaschzone und Diffusionszone) bei gerührten Versuchen wesentlich stärker ausgeprägt sind als bei ungerührten Versuchen. Der Verlauf der Extraktausbeute in der Auswaschzone ist steiler und der in der Diffusionszone flacher als bei ungerührten Versuchen. Die Diffusion durch die Zellen wird durch Rühren nicht beeinflusst. Auch der Einfluss hoher Drehzahlen wirkt sich nicht auf den Stoffaustausch aus.

Extraktion von Raps

Die Extraktion in einem Festbett ist anhand der Rapsversuche dargestellt worden. Auf Grund der niedrigen Beladung von Rapsöl in CO₂ sind die Extraktionszeiten auch bei einem CO₂-Durchfluss von 32 kg/h noch relativ lang. Das Ziel dieser Untersuchung war die Ermittlung der Extraktausbeuten in Abhängigkeit vom spezifischen Lösungsmitteldurchsatz, von der Schütthöhe, von der total durchgesetzten Lösungsmittelmenge und von der Extraktionszeit. Der Konzentrationsverlauf über die Zeit an einem Punkt des Extraktors kann für einen bestimmten Lösungsmitteldurchsatz in einem Versuch gemessen werden, während der Konzentrationsverlauf über die Schütthöhe durch Einzelversuche ermittelt werden muss, da es nicht möglich ist, während des Versuches Proben bei verschiedenen Schütthöhen aus dem Extraktor zu entnehmen.

Bei der Versuchsplanung wird nun so vorgegangen, dass verschiedene Einsatzmengen oder Schütthöhen mit verschiedenen Lösungsmitteldurchsätzen extrahiert werden. Bei den dargestellten Rapsversuchen waren die Einsatzmengen 1000 g, 1500 g, 2000 g, 2500 g, 3000 g und 3500 g, und die durchgesetzten Lösungsmittelmengen betragen 10, 20 und 30 kg/h.

Durch Auftragen der Extraktionsausbeuten über die Zeit und total durchgesetzter CO₂-Menge erhält man die Extraktionszeiten und den Lösungsmittelverbrauch für das geforderte Extraktionsziel. Bei einem Extraktionswirkungsgrad von 90 % benötigt man bei einem Lösungsmitteldurchsatz von 32 kg/h eine Extraktionszeit von 4 Stunden für 1000g und 8 Stunden für 3500g.

Ein weiterer Punkt, warum den Stoffaustauschuntersuchungen eine so große Bedeutung zukommt, ist die Ausdehnung der Stoffaustauschzone. Darunter versteht man jenen Bereich über die Länge des Extraktors, wo der Konzentrationsgradient zwischen Einsatzstoff und Lö-

lungsmittel groß genug ist, um einen ausreichenden Stoffaustausch zu ermöglichen. Im Idealfall, welcher aber nur bei kontinuierlicher Gegenstromextraktion möglich ist, beginnt der Stoffaustausch am Eingang des frischen Lösungsmittels, wo reines Lösungsmittel mit asextrahiertem Produkt in Berührung kommt und endet nach kontinuierlichem Anstieg kurz vor dem Ende des Festbettes, wo also frisches Einsatzprodukt mit dem nahe am Gleichgewicht beladenen Lösungsmittel in Berührung steht. Ist der Lösungsmitteldurchsatz zu gering, so ist die Extraktionszone wesentlich kleiner als die Schütthöhe, ein Teil des Extraktors ist praktisch Totvolumen und die Extraktionszeiten steigen stark an.

Ist der Lösungsmitteldurchsatz zu groß, so überschreitet die Extraktionszone die Schütthöhe, das Lösungsmittel ist am Ende der Schütthöhe noch weit vom Gleichgewicht entfernt und als Folge steigen die Betriebskosten an. Bei einem Batch-Reaktor wandert nun die Extraktionszone mit der Zeit entlang der Schütthöhe hinauf. Die Extraktion ist erst dann beendet, wenn der Beginn der Extraktionszone die oberste Schicht erreicht hat. Alle darunter liegenden Schichten sind für den Stoffaustausch Totvolumen.

Einfluss des Stoffaustausches auf die Wirtschaftlichkeit.

Wie vorhin erwähnt, kann man aus den Ausbeutekurven für eine bestimmte Extraktionsausbeute die Extraktionszeit und die durchgesetzte CO_2 -Menge ablesen. Werden nun für eine frische Einsatzmenge (meist für den vollen Extraktor) die Ausbeutekurven für verschiedene Lösungsmitteldurchsätze über die Extraktionszeit und über die durchgesetzte Lösungsmittelmenge aufgetragen, so kann man für eine vorgeschriebene Extraktionsausbeute die Zeit und Lösungsmittelmenge aus dem Diagramm entnehmen. Aus dem Kostendiagramm für Chemieingenieure sind die minimalen Kosten leicht ablesbar. Im Diagramm sind die Kosten versus dem spezifischen CO_2 -Durchfluss aufgetragen. Die minimalen Kosten liegen am tiefsten Punkt der Summenkurve, die sich aus der Addition der Fixkosten- und der Betriebskostenkurve ergibt.

Die Fixkosten (Abschreibung Personal usw.) mal der Extraktionszeit für eine vorgegebene Extraktionsausbeute (Abb. 5.6.1.) ergeben für einen spezifischen CO_2 -Durchfluss von z.B. 32 kg/h einen Punkt in der Fixkostenkurve. Ähnliches gilt für die Betriebskosten. Für die entsprechenden thermodynamischen Zustände im Extraktor und im Abscheider werden mit dem Kreisprozessprogramm die Energiekosten für eine Tonne CO_2 berechnet, welches im Kreislauf geführt wird. Werden die Energiekosten mit der für eine vorgegebene Extraktionsaus-

beute im Kreislauf geführten CO_2 -Menge (Abb. 5.6.2.) multipliziert, so erhält man einen Punkt auf der Betriebskostenkurve.

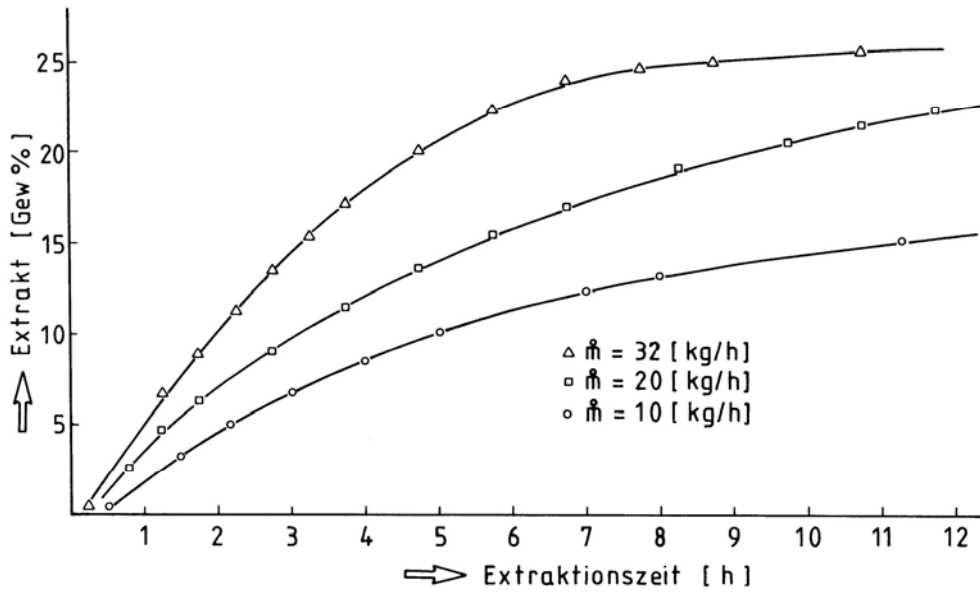


Abb. 5.6.1.: Extraktionsausbeuten von Rapsöl bei verschiedenen Lösungsmitteldurchflüssen

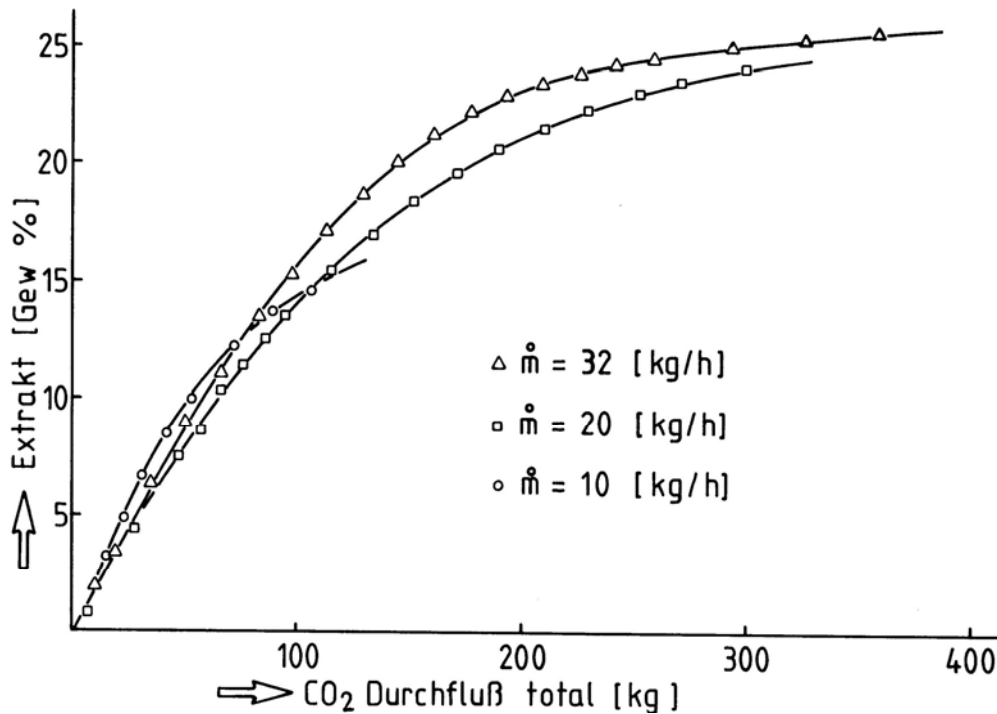


Abb. 5.6.2.: Extraktionsausbeuten von Rapsöl bei verschiedenen Lösungsmitteldurchflüssen

Wird dieser Vorgang für verschiedene Lösungsmitteldurchflüsse durchgeführt, so erhält man die beiden Kostenkurven. Die Summenkurve ergibt die minimalen Produktionskosten für das gewünschte Extraktionsziel.

Modellierung des Stoffaustausches

Ein Stoffaustauschmodell zur Beschreibung des Extraktionsvorganges sollte in der Lage sein, den instationären Vorgang in Abhängigkeit vom Lösungsmitteldurchsatz mit zwei Stoffaustauschkoeffizienten (einer für die Auswaschzone und einer für die Diffusionszone) beschreiben zu können. Eine Differentialgleichung, die alle diese Abhängigkeiten berücksichtigt, könnte nur mit großem mathematischen Aufwand über Laplace-Transformationen gelöst werden. Auf Grund der starken Affinität zwischen Trocknung und HDE wurden die Trocknungsgleichungen an die HDE angepasst. Da beim Trocknungsmodell die Stoffaustauschgeschwindigkeit in der Diffusionszone graphisch integriert wird, ist zur Beschleunigung der Berechnung wieder ein Computerprogramm erstellt worden. Mit diesem Trocknungsmodell konnte für Verhältnisse einer Naturstoffextraktion eine gute Anpassung an die experimentellen Werte gefunden werden.

5.6.4. Der HDE-Prozess im T-s-Diagramm

Als letzter Hauptparameter wird der optimale Prozess im T-s-Diagramm ermittelt. Mit der Vorgabe der thermodynamischen Zustände im Extraktor und im Abscheider ist der Kreislauf des Lösungsmittels im T-s-Diagramm in groben Zügen gegeben. Durch die zahlreichen Möglichkeiten einer Prozessführung war es auch hier erforderlich, für die Berechnung des Kreisprozesses ein Computerprogramm zu erstellen. In Abb. 5.6.3. sind verschiedene mögliche Kreisprozesse im T-s-Diagramm ideal und ohne Verluste dargestellt. Da übliche Stoffdatenprogramme im kritischen und überkritischen Bereich keine befriedigenden Ergebnisse bringen, wurde eine Programmierung der Stoffdaten zu Stoffdaten für CO₂ nach den IUPAC-Tafeln durchgeführt. Damit ist es nun möglich, an jedem beliebigen Punkt im T-s-Diagramm alle notwendigen Stoffdaten zu berechnen und den gesamten Kreisprozess mit einem Programm zu erfassen. Um zu verhindern, dass das Computerprogramm sinnlose Prozesse berechnet, sind einige Sicherheitsabfragen eingebaut. Z.B. muss die Abscheiderenthalpie immer größer oder gleich der Extraktorethalpie sein. Mit diesem Programm wurde schließlich ein Raster von 150 Prozessen erstellt, der eine rasche Auskunft über die Kreisprozesskosten der wichtigsten Prozesse gibt. Dieser Raster ist in Kapitel 5.4. beschrieben. Der Druck im Extrak-

tor variiert zwischen 80 und 1000 bar und die Temperatur variiert zwischen 20 und 80°C. Als Abscheidestände sind Drücke von 30, 40, 50, 60 und 80 bar eingesetzt. Für jeden Abscheidendruck wurde die optimale Abscheidetemperatur berechnet.

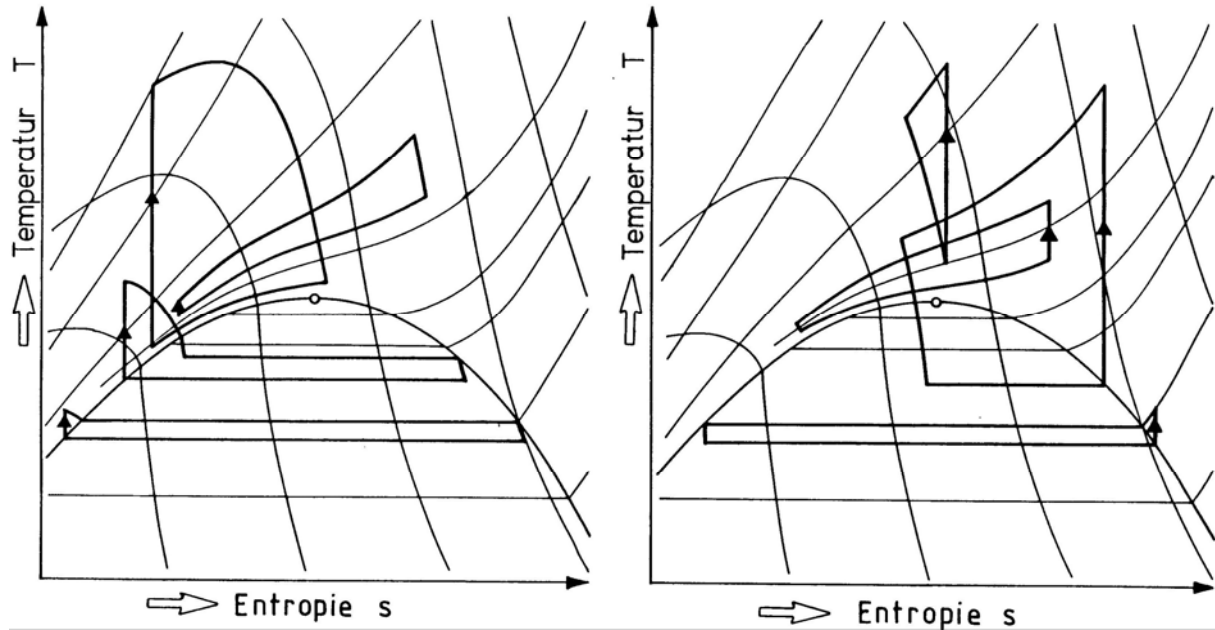


Abb. 5.6.3.: Die verschiedenen Möglichkeiten einer Prozessführung in der HDE

Eine weitere interessante Erkenntnis ergab die Berechnung von mehrstufigen Kompressoren. Wird nach der ersten Stufe der kritische Druck überschritten, so erreicht das Lösungsmittel nach dem Rückkühler das Gebiet des flüssigen CO_2 . Die zweite oder eventuell dritte Stufe des Kompressors ist daher eher als eine Flüssigkeitspumpe zu betrachten. Auch bei einer Rückkühlung auf 30°C kann das in der zweiten Stufe angesaugte CO_2 nicht mehr als Gas bezeichnet werden. Streng genommen ist im oberen Druckbereich nur mehr ein einstufiger Verdichtungsprozess möglich.

5.6.5. Der Einfluss der einzelnen Parameter auf die HDE-Anlage

In Abb. 5.6.4. sind die Hauptparameter und ihr Einfluss auf die Anlagenteile dargestellt.

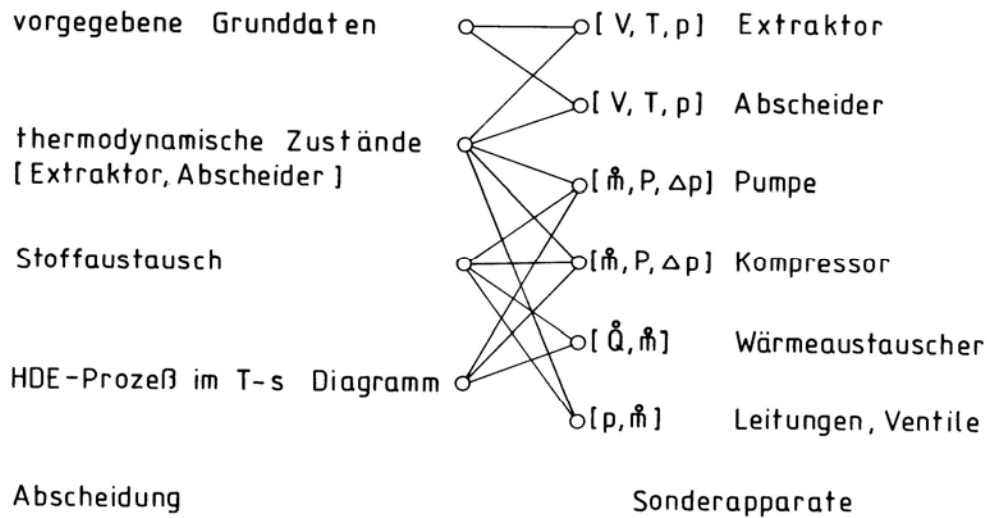


Abb. 5.6.4.: Die Hauptparameter und ihr Einfluss auf die Anlagenteile

Die vorgegebenen Grunddaten

Die Kapazität der Anlage verbunden mit dem spezifischen Gewicht und der Verweilzeit des Einsatzproduktes bestimmen das Volumen des Extraktors. Eine weitere Einflussgröße ist die Betriebsweise der Anlage. Der Gehalt an extrahierbarer Substanz beeinflusst u.a. die Größe des Abscheiders.

Thermodynamische Zustände

Dieser Parameter beeinflusst den Druck und die Temperatur in allen Anlagenteilen, er bezieht sich also auf die mechanische Auslegung der Apparate. Da die HDE üblicherweise bei niedrigen Temperaturen arbeitet, ist der Einfluss der Temperatur auf die Investitionskosten eher gering, während der Einfluss des Druckes, der zwischen 80 und 1000 bar variieren kann, sehr stark ausgeprägt ist. Die ersten beiden Parameter beeinflussen vorrangig die Investitionskosten der Anlage.

Der Stoffaustausch

Durch den spezifischen Lösungsmitteldurchfluss werden in erster Linie die Energiekosten beeinflusst. Diese summieren sich aus den Stromkosten für Pumpe, Verdichter und Kältemaschine, sowie den Dampfkosten für den Vorwärmer und den Kühlkosten für Luft- und Wasserkühler. Da mit der Höhe des Lösungsmitteldurchsatzes auch die Größe der Pumpen, Verdichter, Wärmeaustauscher, Leitungen und Ventile beeinflusst wird, hat der Stoffaustausch auch einen Einfluss auf die Investitionskosten.

HDE-Prozess im T-s-Diagramm

Durch den Abstand der thermodynamischen Zustände zwischen Extraktor und Abscheider ist der Kreisprozess in groben Zügen vorgegeben. Dieser Parameter beeinflusst ähnlich dem Stoffaustausch die umgesetzten Energien in Pumpe, Kompressor und Wärmeaustauscher.

Sollte bei einem HDE-Prozess eine einstufige Abscheidung nicht ausreichen, so sind zur vollständigen Abscheidung der extrahierten Substanzen noch Sonderapparate notwendig.

6. ZUSAMMENFASSUNG DER EIGENEN ARBEITEN

Das Ziel dieser Arbeit lag in einer genauen Analyse der für die Planung und Auslegung von Hochdruckextraktionsanlagen wichtigen Kriterien. Um diese Parameteranalyse nicht auf eine theoretische oder Literatur-Arbeit beschränken zu müssen, wurde vorerst eine Versuchsanlage geplant und gebaut. Da zum Zeitpunkt der Planung nur wenige Typen einer Versuchsanlage auf dem Markt waren, und diese nicht der eigenen Vorstellung entsprachen, wurde ein eigenes Konzept für den Bau einer Versuchsanlage entwickelt. Bei diesem Konzept wurden alle möglichen Apparateile auf ihre Vor- und Nachteile untersucht (siehe Gegenüberstellung von Kompressor und Pumpe Kapitel 4.1.), und danach wurde dementsprechend entschieden. Weiters wurde zu diesem Zeitpunkt zum ersten Mal ein Feststoffextraktor mit einer Drehrührvorrichtung ausgerüstet. Mit dieser Rührvorrichtung konnten auch Rohstoffe extrahiert werden, die zur Klumpenbildung neigen. Weiters wird die Ausbildung von Lösungsmittelkanälen auf ein Minimum reduziert. Die Form des Extraktors wurde daher so gewählt, dass dieser sowohl als Rührkessel- als auch als Festbettextraktor verwendet werden kann.

Damit beim Öffnen des Extraktors keine Leitungen abmontiert werden müssen, sind alle Leitungen durch den fest montierten Deckel geführt. Durch den Einbau von zwei Abscheidesystemen können in derselben Anlage sowohl feste als auch flüssige Extrakte gewonnen werden. Bei den Versuchen stellte sich heraus, dass die Abscheidung mit dem vorgeschalteten Verdampfer in über 90 % aller Extraktionsprobleme erfolgreich war. Da auf diesem Weg kein flüssiges CO₂ in den Abscheider gelangt, besteht auch nicht die Gefahr, dass der Abscheider übergeht. Mit dieser Versuchsanlage konnten schließlich die verschiedensten Rohstoffe, wie Wurzeln, Blätter, Blüten, Stängel, organische Abwässer, alkoholische Getränke, Samen, Schalen usw. extrahiert werden. An der Vielzahl der eingesetzten Rohstoffe zeigte sich die universelle Einsetzbarkeit der Versuchsanlage.

Wie anfangs erwähnt, sollte die Analyse der Prozessparameter zu einem Auslegungskonzept für HDE-Anlagen führen. Die Gesamtproblematik wurde dabei in vier Teile zerlegt:

- Grunddaten
- Thermodynamik
- Stoffaustausch
- Kreisprozess im T-s-Diagramm

Jeder dieser Hauptparameter wurde einzeln untersucht und wenn nötig eine Versuchsanlage gebaut. Für die Messung des Phasengleichgewichtes und zur Bestimmung des Stoffaustausches wurde die vorhin beschriebene Versuchsanlage zur Messung dieser Parameter verändert und adaptiert.

Der erste Punkt besteht zum großen Teil aus Literaturarbeit. Um einen Extraktionsversuch für Naturstoffe möglichst erfolgversprechend ansetzen zu können, müssen der Ort, wo der Wertstoff in der Pflanze vorliegt und die Form oder Bindung, wie er vorliegt, möglichst genau bekannt sein. Dies gilt auch für den Aufschluss des Rohmaterials, das in der Extraktion eingesetzt wird. Um den Einfluss des Wassergehaltes auf die Extraktionsausbeute und Extraktionsgeschwindigkeit festzustellen, wurde zu stark getrocknete Ringelblume in einem Vorversuch extrahiert. Danach wurde für jeden weiteren Versuch der Wassergehalt der Blüten um 5 Gew% erhöht. Die Versuche zeigten, dass ein Wassergehalt von 10 bis 15 Gew% die besten Ergebnisse brachte. Bei der Extraktion von Gesamtauszügen, wo der Extraktionswirkungsgrad nicht über die Analytik bestimmt werden kann, wurden für die einzelnen Versuche Vergleichsextraktionen in der Soxhlet-Apparatur durchgeführt. Diese ergaben für Ringelblumen und Arnika ähnliche Extraktausbeuten für die Lösungsmittel CO₂ und Dichlormethan.

Mit derartigen Vergleichsextraktionen konnten die Substanzgruppen bestimmt werden, die mit der HDE extrahiert wurden. Zur Bestimmung der maximal erreichbaren Beladung einer Substanz im Extraktor, die den Lösungsmittelverbrauch beeinflusst, wurde, wie erwähnt, die Versuchsanlage zur Messung von Gleichgewichten adaptiert. Es war daher auch das Ziel dieser Arbeit, dass alle experimentell notwendigen Versuchsdaten mit derselben Anlage gemessen werden können. Die Messung des Gleichgewichtes erfolgte in der Weise, dass nach der Gleichgewichtseinstellung (ca. 3 Stunden) eine gewisse Menge beladenes CO₂ durch ein Mikroventil auf Normaldruck entspannt wurde. Durch die Entspannung trennt sich die gelöste Substanz vom Gas. Das Extrakt wird in einem Glasabscheider aufgefangen und die Gasmenge mit einem Gaszähler gemessen. Von den Gleichgewichtsmessungen wurden die Systeme Rapsöl-CO₂ und Arnika-CO₂ in der Arbeit dargestellt. Leider sind derartige Sekundärmessmethoden ungenau, so dass daran gedacht ist, eine Primärmessmethode mit einem direkten Verbindungselement zum Analytiksystem zu bauen. Zur Beschreibung der Gleichgewichtsdaten wurden die wichtigsten Modelle aus der Literatur herangezogen. Die gemessenen Werte für Rapsöl und Arnika konnten am besten mit der Gleichung von Chrastil beschrieben werden.

Einer der wichtigsten Punkte dieser Arbeit betraf den Stoffaustausch. Hier wurden sowohl Versuchsserien im gerührten System als auch im Festbett durchgeführt. Besonderes Interesse galt den gerührten Versuchen, da es zu diesem Thema noch keine Veröffentlichungen gab. Die Ergebnisse zeigen, dass bei allen Versuchen die Extraktionszeit herabgesetzt werden konnte. Der Einfluss auf die beiden Stoffaustauschzonen ist sehr unterschiedlich. Die Auswaschzone verläuft durch Rühren wesentlich steiler, während die Diffusionszone flacher ausgebildet ist als bei ungerührten Systemen. Das heißt, die Diffusion durch die Zellmembran wird durch Rühren nicht beeinflusst. Um die Extraktionszeiten wesentlich zu verkürzen, muss die Auswaschzone so groß wie möglich erreicht werden. Dieses wird in erster Linie durch einen höheren Aufschlussgrad erzielt. Die Steilheit der Ausbeutekurve in der Auswaschzone wird durch das Verweilzeitverhalten des Rührkessels begrenzt.

Die Stoffaustauschversuche im Festbettextraktor wurden mit gemahlenem Raps und Raps-Presskuchen durchgeführt. Diese zeigten das Verhalten der Stoffaustauschzone und wie diese während der Extraktionszeit entlang der Schütthöhe hinwegwandert. Durch den großen Extraktdurchmesser im Verhältnis zum Lösungsmitteldurchsatz konnten nur sehr kleine Leerrohrgeschwindigkeiten erreicht werden (0,1 bis 0,5 mm/s). Dadurch ergaben sich auch lange Extraktionszeiten.

Sehr hohe Extraktionsgeschwindigkeiten zeigte die Extraktion des Raps-Presskuchens. Die Versuche ergaben, dass nach 1,5 bis 2 Stunden ein Extraktionswirkungsgrad von 90% erreicht werden kann. Dies dürfte auf den hohen Aufschlussgrad durch den Pressvorgang zurückzuführen sein. Die kurzen Extraktionszeiten und der niedrige Lösungsmittelverbrauch lassen hier ein wirtschaftliches Verfahren erwarten.

Auch für den Stoffaustausch wurden die Modelle aus der Literatur auf ihre Anwendbarkeit für die Hochdruckextraktion untersucht. Obwohl in der Naturstoffextraktion nur geringe Ansprüche an die Reproduzierbarkeit gemacht werden können, war kein in der Literatur angeführtes Modell in der Lage, den Stoffaustausch der Festbettversuche zu beschreiben. Auf Grund der zahlreichen Affinitäten zwischen HDE und Trocknung wurden die Hochdruckversuche mit den aus der Trocknung abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten beschrieben. Das Trocknungsmodell ergab, verglichen mit den Modellen aus der Literatur, die besten Ergebnisse. Trotzdem muss das Modell noch weiterentwickelt werden. Die Schwächen des Modells liegen beim Auftreten

von Rückvermischungseffekten und dass das Modell noch an zu wenigen Systemen getestet wurde.

Letzter Hauptparameter ist der Kreisprozess im T-s-Diagramm. Durch die zahlreichen Möglichkeiten, besonders im überkritischen Bereich einen Kreisprozess zu führen, ist die rasche Ermittlung der Energieverbräuche und der Energiekosten besonders wichtig. Durch die Erstellung eines Computer-Programmes kann bei Vorgabe des Extraktionszustandes und des Abscheidezustandes der Kreisprozess in kürzester Zeit berechnet werden. Mit diesem Programm wurde ein Raster von verschiedensten Kreisprozessen durchgerechnet. In der Arbeit sind 150 berechnete Prozesse, aufgliedert in Energieverbrauch und Kosten, angeführt. Durch das Auftragen der Kosten über die Extraktionstemperatur und den Extraktionsdruck erhält man für einen bestimmten Abscheidezustand eine Kostenfläche, aus der man das optimierte Kostenminimum eines Kreisprozessrasters entnehmen kann.

Mit der Verknüpfung der Hauptparameter, wie in Abb. 5.6.4. dargestellt, ist man in der Lage, zu einer raschen Prozessparameteroptimierung zu gelangen.

7. ANREGUNGEN ZU WEITEREN ARBEITEN

Bei jeder Arbeit über ein neues Forschungsgebiet tauchen weitere zahlreiche Fragen auf, die in derselben Arbeit nicht mehr gelöst werden können und daher Ansatzpunkte für weitere Arbeiten sind. Da die Versuchsanlage möglichst universell gebaut wurde, bildet sie den Grundbaustein einer HDE-Labora-ausrüstung. Sie kann sowohl für Rührversuche als auch für Festbettextraktionen eingesetzt werden. Steht bei einem Extraktionsproblem der Extraktortyp bereits fest, so können Scale-up-Versuche mit derartigen Mischanlagen nicht durchgeführt werden. Wie bereits erwähnt, können in der Versuchsanlage nur kleine Strömungsgeschwindigkeiten erreicht werden. Einbauten, die den Querschnitt des Extraktors verringern, sind bei birnenförmigen Extraktoren kompliziert und kostenintensiv. Es wäre daher notwendig, einen schlanken langen Festbettextraktor (3000 mm lang, 60 – 90 mm Ø) zu bauen, der bei Bedarf zum derzeitigen Rührkessel parallel geschaltet werden kann. Damit man den Durchmesser des Extraktors beliebig vergrößern oder verkleinern kann, darf der Extraktor keine Verengungen aufweisen. Ein derartiger Typ eines Extraktors würde sich speziell zur Untersuchung des Konzentrationsverlaufes über die Schütthöhe eignen. Auf der anderen Seite wäre ein kleiner leistungsfähiger Rührkessel erforderlich. Die Anwendung von gerührten Systemen wird nämlich aus zwei Richtungen angeregt. Zum einen muss gerührt werden, weil das Einsatzprodukt zur Klumpenbildung neigt. Für diesen Fall braucht man große Rührkessel mit langsamen Rührwerken. Die Extraktionszeit wird nur insofern verkürzt, als das Einsatzprodukt immer gleichmäßig vermischt ist. Der zweite und weit wichtigere Weg ist die Entwicklung von Mixer-Settler-Apparaturen für hohe Durchsätze. Dazu wäre bereits ein kontinuierlicher Eintrag und Austrag für Feststoffe notwendig. Bei den Rührversuchen wurde bereits erwähnt, dass je nach Aufschlussgrad die Auswaschzone immer steiler wird. Mit steigender Rührerdrehzahl steigt auch die Rückvermischung im Extraktor. Daher wäre es interessant, die Grenze zwischen Rückvermischung und steigender Stoffaustauschgeschwindigkeit in der Auswaschzone zu untersuchen. Für diese Untersuchungen wäre ein kleiner Extraktor mit einem leistungsfähigen Rührer notwendig. Wird durch kleine Rührkessel die Rückvermischung niedrig gehalten, und werden auf Grund der hohen Sinkgeschwindigkeit in überkritischen Gasen nur kleine Settler benötigt, so könnten Anlagen mit hohen Durchsätzen bei kurzen Extraktionszeiten entwickelt werden.

Ein weiteres zukünftiges Forschungsgebiet betrifft z.B. die Abscheidung von Wachsen und vor allem die Abscheidung leicht flüchtiger Substanzen. Die Abscheidung leicht flüchtiger Sub-

stanzen ist bereits in Kapitel 5.5. ausführlich beschrieben. Zur apparativen Ausrüstung ist eine CO₂-Destillationskolonne mit einer direkt gekoppelten Analytik erforderlich. Auch die Abscheidung von Wachsen durch Auskristallisieren bei Temperaturverminderung wurde bereits erwähnt. Daran schließt ein neues noch unerforschtes Gebiet einer verfahrenstechnischen Grundoperation: die fraktionierte Kristallisation von Naturstoffsubstanzen aus überkritischen oder unterkritischen HDE-Lösungsmitteln.

Als wichtigste weiterführende Arbeit wäre der Bau einer Gleichgewichtsapparatur mit direkter Koppelung an die HPLC zu erwähnen. Dieser bereits in Punkt 5.2.6. dargestellte Vorschlag wäre in der Lage, die Gleichgewichtsbeladung primär im One-Line-Verfahren zu bestimmen. Damit können alle Fehlerquellen, die bei Sekundärmessmethoden auftreten, ausgeschlossen werden. Weiters können durch die geringen Lösungsmittelmengen teurere oder neue Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische eingesetzt werden (z.B. CO₂-NH₃-Mischung oder Methylamin für die Alkaloidextraktion).

Da bereits wichtige Komponenten der Gleichgewichtsapparatur vorhanden sind, wäre dieser Vorschlag für die Abteilung Thermische Verfahrenstechnik am schnellsten zu verwirklichen.

7.1. Schlussfolgerung

Obwohl seit etwa hundert Jahren bekannt ist, dass überkritische oder verflüssigte Gase als Lösungsmittel verwendet werden können, wird erst seit etwa 20 Jahren an der industriellen Anwendbarkeit gearbeitet. Ein Extraktionsverfahren, mit dem man ohne aufwendige Nachbehandlung ein lösungsmittelfreies Extrakt und Raffinat erhält, kann in der jetzigen Zeit eine große Bedeutung zuerkannt werden. Durch die fließenden Phasenübergänge im überkritischen Bereich vereinigt die HDE gewisse Merkmale der Destillation und der Extraktion, wodurch sie in der Literatur auch als „Destraktion“ bezeichnet wird. Obwohl sich zahlreiche Forschungsstellen mit der Entwicklung von HDE-Verfahren beschäftigen, haben erst wenige Verfahren industrielle Dimensionen erreicht. Dies liegt einerseits daran, dass man sich scheut, die Risiken hoher Investitionskosten zu tragen und andererseits daran, dass die Ermittlung von Prozessparameteren äußerst aufwendig ist. Dazu kommt, dass zum Messen von Stoffdaten im Hochdruckbereich, wie Zähigkeit, Grenzflächenspannung, Diffusionskoeffizienten und auch zum Messen von Lösungsmittelgleichgewichten keine Standardapparaturen vorhanden sind, sondern diese zum Teil erst selbst entwickelt werden müssen.

Diese Arbeit soll dazu dienen, die zahlreichen Parameter, welche die HDE beeinflussen, zu analysieren, ihre Wertigkeit für den Prozess festzustellen und damit die experimentelle Arbeit zu reduzieren. Da nicht alle Beeinflussungsfaktoren erfasst und ihre Auswirkungen vorhersehbar sind, so bleiben auch bei diesem Konzept gewisse weiße Flecken über. Wird der HDE jener Stellenwert in der Verfahrenstechnik zukommen, den man ihr prophezeit, dann werden auch diese Wissenslücken erforscht und/oder gelöst werden.

8. NOMENKLATUR

Zeichen	Kapitel	Bedeutung
a	5.2.7.2.	Anziehungsparameter
a	5.2.7.3.	H/R
a	5.3.4.1.1.	spezifische Austauschfläche
a ₀	5.3.4.2.	spezifische Austauschfläche
A	5.3.4.2.	Austauschfläche in Gl. 5.3.1.
A _∅	5.3.4.2.	Extraktordurchmesser
A	5.3.4.2.	Ausbeute in Gl. 5.3.13.
b	5.2.7.2.	Van-derWaal Kovolumen
b	5.2.7.3	$\ln(M_A + k \cdot M_B) + q - k \cdot \ln M_B$
c	5.2.7.3.	Konzentration der gelösten Substanz
Δ c	5.3.4.1.1.	mittlere Konzentrationsdifferenz
c [∞]	5.3.4.2.	Gleichgewichtsbeladung des Lösungsmittels
d	5.2.7.3.	Dichte des Gases
E	5.3.2.	Extraktionsausbeute
E	5.4.	spezifische Energie
F	5.3.2.	Einsatzmenge
Δ H	5.2.7.3.	Enthalpiedifferenz
H	5.4.	spezifische Enthalpie
k	5.2.7.3.	Assoziationszahl

k	5.3.4.1.1.	Stoffdurchgangskoeffizient
k	5.3.4.2.	Stoffdurchgangskoeffizient
K	5.4.	spezifische Kosten
\dot{m}	5.3.4.2.	Massenstromdichte
\dot{m}	5.3.2.	spezifischer Lösungsmitteldurchsatz
M	5.2.7.3.	Molekulargewicht
M	5.3.2.	CO ₂ -Durchfluss total
M	5.3.4.2.	Molekulargewicht
M	5.4.	molare Masse
n	5.3.2.	Rührerdrehzahl
p	5.2.7.2.	Druck
p	5.3.4.2.	Druck
p [“]	5.3.4.2.	Dampfdruck bei Gleichgewicht
q	5.2.7.3.	Konstante
Q	5.4.	spezifische Wärmemenge
r	5.3.4.2.	dimensionsloser Extraktgehalt
R	5.2.7.2.	Gaskonstante
R	5.3.4.2.	Gaskonstante in Gl. 5.3.1.
R	5.3.4.2.	Extraktgehalt des Feststoffeinsatzes
\dot{R}	5.3.4.2.	Extraktionsgeschwindigkeit
t	5.3.2.	Extraktionszeit
t	5.3.4.2.	Zeit
T	5.2.7.2.	absolute Temperatur

T	5.2.7.3.	absolute Temperatur
T	5.3.4.2.	absolute Temperatur
v	5.2.7.2.	molares Volumen
v	5.3.4.2.	dimensionslose Extraktionsgeschwindigkeit
V	5.2.7.2.	Molvolumen
V _t	5.3.4.1.1.	Bettvolumen
V	5.3.4.2.	Volumen
w	5.3.4.2.	Parameter in Gl. 5.3.24.
x	5.3.4.2.	Luftfeuchte
X	5.3.4.2.	Gutsfeuchte
X	5.4.	Druckverhältnis
x, y	5.2.7.2.	Molenbrüche
x, y, z	5.3.4.2.	laufende Koordination
z	5.3.4.2.	dimensionslose Ortskoordinate
Z	5.2.7.2.	Kompressibilitätsfaktor

INDICES

ab	5.4.	abgeführt
A	5.2.7.3.	gelöste Substanz
B	5.2.7.3.	Lösungsmittel B
c	5.2.7.2.	kritischer Zustand
da	5.4.	Dampf
D	5.3.4.2.	Dampf
e	5.3.4.2.	Eintrittszustand
el	5.4.	elektrisch

E	5.3.4.2.	Lösungsmittel
F	5.3.4.2.	fiktive Zeit
gl	5.3.4.2.	Gleichgewicht
ges	5.4.	Gesamt
i, j	5.2.7.2.	Anzahl der Komponenten
is	5.4.	isentrop
I	5.3.4.2.	erster Trocknungsabschnitt
km	5.4.	Kältemaschine
kü	5.4.	Kühlung
K	5.3.4.2.	am Knickpunkt
L	5.3.4.2.	Gas (Luft)
m	5.3.4.1.1.	Mittelwert
m	5.3.4.2.	Mittelwert
n	5.2.7.2.	Gesamtzahl der Komponenten
o	5.3.4.2.	an der Oberfläche in Gl. 5.3.1.
o	5.3.4.2	bei $t = 0$
o	5.4.	oben
pu	5.4.	Pumpe
r	5.2.7.2.	reduzierter Zustand
rev	5.4.	reversibel
rk	5.4.	Rückkühlung
s	5.3.4.1.1.	Feststoff
s	5.3.4.2.	Feststoff
SU	5.3.4.2.	Summe der Quadrate
u	5.4.	unten
v	5.4.	variabel
vd	5.4.	Verdichter
w	5.4.	Wärmepumpe
zu	5.4.	zugeführt

GRIECHISCHE BUCHSTABEN

α	5.2.7.2.	Skalingfaktor
β	5.3.4.2.	Stoffübergangskoeffizient
δ	5.2.7.2.	binärer experimenteller Parameter
ε	5.4.	Leistungsziffer
ξ	5.3.4.2.	dimensionslose Austauschfläche
π	5.3.4.2.	dimensionslose Konzentrationsdifferenz
η	5.3.4.2.	dimensionslose Beladung
η	5.4.	Wirkungsgrad
κ	5.2.7.2.	charakteristischer Faktor
υ	5.3.4.2.	dimensionslose Trocknungsgeschwindigkeit
ρ	5.3.4.2.	Dichte
τ	5.3.4.2.	dimensionslose Extraktionszeit
ω	5.2.7.2	azentrischer Faktor

9. LITERATUR

- /1/ Österr. Patent Nr. 373.858, Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung von halogenierten Kohlenwasserstoffen
- /2/ Hannay, J.B., J. Hogarth: Proc.R.Soc. London 29 (1879), S. 324
- /3/ Zosel, K.: DBP 2005 293 (Priorität 5.2.1970), Studiengesellschaft Kohle
- /4/ Stahl, E. u. W. Schild: Pharmazeutische Biologie, Drogenanalyse II, Inhaltsstoffe und Isolierung, Gustav Fischer Verlag Stuttgart, New York, 1981
- /5/ Ullmann's Enzyklopädie d. Technischen Chemie, 3. Aufl. Bd. 6 (1955), S. 21
- /6/ Görler, K.: Österr. Kneipp-Blätter, 10 (1984), S. 261
- /7/ Schwartzberg, H.G.: Chem.Eng.Progr., April (1980), S. 67
- /8/ Eggers R. u. R. Tschiersch: Chem.Ing.Techn. 50 (1978), Nr. 11, S. 842-849
- /9/ Lack, E., G. Bunzenberger u. R.Marr: Preprint ISEC, Denver 1983
- /10/ Lack, E., G. Bunzenberger u. R.Marr: Preprint High Pressure Chemical Engineering, Erlangen, Oktober 1984, S. 63
- /11/ Wagner, H.: Pharmazeutische Biologie, Drogen und ihre Inhaltsstoffe, Gustav Fischer Verlag 1982
- /12/ Reinhard, E.: Pharmazeutische Biologie, Cytologie, Genetik, Physiologie; Wissenschaftliche Verlagsanstalt m.b.H., Stuttgart, 1980
- /13/ Brunner, G.: Gasextraktion, Extraktion mit überkritischen Gasen, S. 52, Essen 1985
- /14/ Stahl, E. u. E. Willing: Planta medica; Vol 34, (1978), pp. 192-202
- /15/ Bunzenberger, G., E. Lack u. R.Marr: VDI-Berichte Nr. 505 (1983), S. 508
- /16/ Brogle, H.: Alimenta 21, S. 87-94 (1982)
- /17/ Francis, A.W.: J.Phys.Chem. 58 (1954), S. 1099
- /18/ Quirin, K.W.: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 84, Nr. 12 (1982), S. 460
- /19/ Pawllkowski, E.M., J. Newman u. M.Prausnitz: Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev., 21 (1982), S. 764-770
- /20/ vt. Hochschulkurs: Verfahrenstechnik, 5, (1979), S. 13
- /21/ Redlich, O. u. J.N.S. Kwong: Chem. Rev. 44 (1949), S. 233
- /22/ Soave, G.: Chem.Eng.Sci. 27 (1972), S. 1197
- /23/ Peng, D.U. u. D.B.Robinson: Ind.Eng.Chem.Fundam. 15 (1976), S. 59
- /24/ Chrastil, J.: J.Phys.Chem. 86 (1982), S. 3016-3021
- /25/ Adachi, Y. u. B.C.-Y.Lu: Fluid Phase Equilibria 14 (1983), S. 147-156
- /26/ Schneider, M.G.: Angew. Chemie 90 (1978), S. 762-774

- /27/ Chen, S.H.: Chem.Ing.Sci. Vol. 38, Nr. 4 (1983), S. 655-660
- /28/ Moser, F.: Skriptum VT1, TU Graz, 1977
- /29/ Schulmeyer, J.: VDI-GVC, Interne Arbeitssitzung 7./8. März 1985, „Hochdruck-Verfahrenstechnik“, Darmstadt
- /30/ Brunner, G.: Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 88 (1984), S. 887-891
- /31/ King, M.B., T.R.Bott, K.Kassim u. M.Barr: Preprints High Pressure Chemical Engineering, Erlangen, Oktober 1984, S. 301
- /32/ Tomschke, H.: Techn.Mitteilung Krupp, Werksberichte 35 (1977), S. 9
- /33/ Rein, P.W. u. E.T.Woodburn: Chem.Eng. 7 (1974), S. 41-51
- /34/ Krischer, O. u. W. Kast: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, Springer Verlag, 1978
- /35/ Hopf, H.: Diplomarbeit TU Graz, 1985
- /36/ Eggers, R.: Chem.Ing.Tech. 53, Nr. 7 (1981), S. 551-554
- /37/ Winter, H.: vt-Verfahrenstechnik 14, Nr. 3 (1980), S. 170-177
- /38/ IUPAC; Carbon Dioxide, Pergamon Press, 1973
- /39/ Stoff, E.W.: Diplomarbeit TU Graz, 1984
- /40/ Pischinger, R.: Vorlesungsskriptum Thermodynamik, TU Graz, 1975
- /41/ Najork, H.: Luft- und Kältetechnik Nr. 3 (1972), S. 115-119
- /42/ Stahl, E. u. D. Gerard: Parfümerie und Kosmetik, Nr. 5 (1983), S. 64
- /43/ Stahl, E. u. E. Schütz: Planta medica, Journal of Medicinal Plant Research, Vol 40 (1980), pp. 12-21
- /44/ Bunzenberger, G.: private Mitteilung
- /45/ Studiengesellschaft Kohle, Mühlheim DAS 1493.190 (8.4.1964)
- /46/ Ellis, S.R.M.: Brit.Chem.Eng. 16 (1971), S. 353
- /47/ Göthel, G.F.: Dissertation TH Aachen 1966
- /48/ Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auf., Verlag Chemie, Weinheim, Bd. 2, (1972), S. 722
- /49/ Rijnders, G.W.A.: Chem.Ing.Techn. 42, Nr. 13 (1970), S. 890
- /50/ Schultz, W.G. u. T.H.Schultz: Food Technology, 32, June (1974)
- /51/ Schultz, W.G. u. R.M.Randall: Food Technology, Vol. 24, Nov. 1970, S. 94
- /52/ Jolly, D.R.P.: Process Biochemistry 36, Aug./Sept. 1981
- /53/ Brunner, G. u. S.Peter: Chem.Ing.Techn. 53, Nr. 7 (1981) S. 529
- /54/ Rotamill GmbH.: Firmenprospekt
- /55/ Marr, R.: Vorlesungsskriptum VT4, Teil 1-4, TU Graz

- /56/ Bunzenberger, G.: Dissertation in Vorbereitung, TU Graz
- /57/ Brunner, G. u. S.Peter: VDI-Berichte Nr. 391 (1980), S. 391
- /58/ Williams, D.F.: Chem.Eng.Sci., Vol.36, Nr. 11 (1981), S. 1769
- /59/ Schneider, G.: Angew. Chemie 90 (1978), S. 762-774