

SUPERKRITISCHE FLUID PROCESSING

NRLO-rapport nr. 90/5



Verslag van de Themadag 'Superkritische fluid processing', gehouden op 13 september 1989 in het CIVO-TNO te Zeist, georganiseerd door de Afdeling Oliën, Vetten, Margarine van Instituut CIVO-Technologie TNO

Nationale Raad voor
Landbouwkundig Onderzoek
Postbus 20401
2500 EK 's-Gravenhage
tel.: 070 - 3793654/3793653

Verslag themadag 'Superkritische Fluid Processing', 13 september 1989

INHOUD

Programma-overzicht

Verslag

Deelnemerslijst

Korte samenvatting van presentaties met een overzicht van de getoonde sheets

- Nabij-kritische verschijnselen en hun interpretatie
Prof.Dr.Ir. J. de Swaan Arons, TU, Delft bijlage 1

- Extractie van aroma-componenten uit melkvat met superkritisch CO₂
Ir. J.E. Schaap, NIZO, Ede bijlage 2

- Superkritische extractie van oliehoudende zaden
Ir. P. van Eijck, ATO, Wageningen bijlage 3

- Biokatalyse in superkritisch CO₂, synthese van aroma-esters
Ir. J.P.J. de Jong, CIVO-TNO, Zeist bijlage 4

- Hochdruck-Extraktionsanlagen im Industriemaßstab
Dhr. L. Huber, Uhde GmbH, BRD bijlage 5

- Industriële Procesautomatisering
Dhr. L.J. van Eijk, Stork CRO, Nieuw-Vennep bijlage 6

- Toekomstmogelijkheden voor superkritische technologie
Ir. J.A. Wijsman, CIVO-TNO, Zeist
(Prof.Dr.Ir. J. de Graauw afwezig wegens ziekte)

Programma NRLO-themadag 'Superkritische Fluid Processing'

Datum : 13 september 1989

Plaats : voordrachtzaal CIVO-complex Zeist, Utrechtseweg 48

Dagvoorzitter: Ir. J.A. Wijsman

- 10.00 - 10.10 Opening Mw.Drs. D. Holtzapffel
 Inleiding door de dagvoorzitter
- Theorie
- 10.10 - 10.30 Prof.Dr.Ir. J. de Swaan Arons, TU, Delft
 Nabij-kritische verschijnselen en hun interpretatie
- 10.10 - 10.40 discussie
- Extractie en reactie
- 10.40 - 11.00 Ir. J.E. Schaap, NIZO, Ede
 Extractie van aroma-componenten uit melkvet met
 superkritisch CO₂
- 11.00 - 11.20 Ir. P. van Eijck, ATO, Wageningen
 Superkritische extractie van oliehoudende zaden
- 11.20 - 11.40 Ir. J.P.J. de Jong, CIVO-Technologie TNO, Zeist
 Biokatalyse in superkritisch CO₂, synthese van aroma-
 esters
- 11.40 - 12.10 Discussie
- 12.10 - 13.20 Lunch
- 13.20 - 14.00 Bezichtiging pilot plants CIVO
- Apparatuur
- 14.00 - 14.20 L. Huber, Uhde GmbH, BRD
 Hochdruck-Extraktionsanlagen im Industriemaßstab
- 14.20 - 14.40 L.J. van Eijk, Stork CRO, Nieuw Vennepe
 Industriële procesautomatisering
- 14.40 - 15.00 Discussie
- Toekomstperspectief
- 15.00 - 15.20 Prof.Dr.Ir. J. de Graauw, TU, Delft, wegens ziekte
 vervangen door Ir. J.A. Wijsman
 Toekomstmogelijkheden van superkritische technologie
- 15.20 - 15.40 Discussie
- 15.40 - 16.00 Samenvatting door de dagvoorzitter en sluiting

Deelnemerslijst

Dhr. R. Beeftink	LU, Wageningen
Dhr. M.A. Bruinje	Quest International
Dhr. H. Dierkes	Uhde GmbH, BRD
Dhr. P. van Eijck	ATO, Wageningen
Dhr. L.J. van Eijk	Stork CRO, Nieuw Vennepe
Dhr. J. de Graauw	TU, Delft
Dhr. A.B. de Haan	TU, Delft
Dhr. B.J. Hettinga	Wessanen Nederland B.V.
Dhr. J.T. de Heij	Quest International
Mw. D. Holtzapffel	PAC Oliën, Vetten en Aanverwante Producten
Dhr. L. Huber	Uhde GmbH, BRD
Dhr. R.J.J. Janssens	CIVO-Technologie TNO, Zeist
Dhr. J.P.J. de Jong	CIVO-Technologie TNO, Zeist
Mw. J. Mutsaers	Gist-Brocades, Delft
Dhr. J.J. van Noorle Jansen	Mecha-flex/Sitec
Dhr. J.A.C. van Oosterhout	Geurts International B.V.
Dhr. J. Port	Quest International
Dhr. J.C.F. Rynja	ATO, Wageningen
Dhr. J.E. Schaap	NIZO, Ede
Dhr. P.L. Slis	NRLO
Dhr. J. de Swaan Arons	TU, Delft
Dhr. I.G. Uyttenboogaart	COVP, Beekbergen
Mw. M.H. Vermue	LU, Wageningen
Dhr. J. Visser	Quest International
Dhr. H. Vries	Geurts International B.V.
Dhr. J.A. Wijsman	CIVO-Technologie TNO, Zeist

Verslag themadag "Superkritische Fluid Processing", 13 september 1989.
Opgesteld door Ir. R.J.J. Janssens, Instituut CIVO-Technologie TNO

De themadag werd even na 10.00 uur geopend door Mw. Holtzapffel van de PAC Oliën, Vetten en aanverwante produkten. Hierna ging Dhr. Wijsman van CIVO-TNO, die optrad als dagvoorzitter, in op de trend die te vinden is in de ontwikkeling van de superkritische fluid processing. Deze trend lijkt steeds meer de vorm aan te nemen van een exponentiële curve als we het aantal publikaties en concrete toepassingen op dit gebied in ogenschouw nemen.

De opzet van deze NRLO-themadag is het presenteren van de stand van zaken op het gebied van de superkritische fluid processing in de industrie, met name in de voedingsmiddelen en farmaceutische sector, en het voeren van een brede discussie over de toepassing ervan.

Het theoretische gedeelte van de themadag werd gepresenteerd door Dhr. J. de Swaan Arons van de TU Delft. In zijn presentatie "Nabij kritische verschijnselen en hun interpretatie" werd aan de hand van thermodynamische relaties aangetoond hoe de onderlinge moleculaire wisselwerking in dit gebied beschreven kan worden. Het gaat hierbij om de weinig vluchtige "soluties" en de zeer vluchtige "solvents". Uit het compressibiliteitsdiagram van een solvent blijkt de ligging van het interessante werkgebied, namelijk daar waar de compressibiliteit kleiner dan 1 is (dit is nabij het superkritisch punt).

Met behulp van een B_{1,2}-constante (2^e viriaal-coëfficiënt) en de Henry-constante (solvent-gedrag) kunnen de enhancement-effecten van het solute in het solvent beschreven worden. Deze constanten zijn terug te vinden in de literatuur (Diamond & Smith). Zo kan de constante voor cholesterol worden samengesteld uitgaande van de afzonderlijke groepen.

Deze enhancement-effecten kunnen een waarde bereiken van een factor 10^5 ! Deze analyse werd geïllustreerd aan de hand van fase-diagrammen.

Er werd tenslotte nog ingegaan op de selectiviteit van het medium. Deze is het hoogst in het nabij-kritisch gebied en neemt af bij hogere werkdrukken.

Op de vraag van Dhr. De Jong over de voorspelbaarheid van het effect van de toevoeging van een "sleepstof" op een superkritisch mengsel kon een positief antwoord gegeven worden indien deze constanten bekend zijn.

In het tweede blok "Extractie en Reactie" werd door Dhr. Schaap van het NIZO ingegaan op de extractie van aromacomponenten uit melkvet met superkritisch koolzuur. Dit onderzoek is uitgevoerd in samenwerking met de TU Delft.

Melkvet bestaat voor 0,2% uit aromacomponenten, zoals aldehyden, ketonen en overige aromacomponenten. Bovendien is het zo dat er bijzonder weinig melkvet oplost in superkritisch koolzuur. Bij 350 bar zo'n 1,5-5%, afhankelijk van de werkt temperatuur. Dit maakt de procesvoering behoorlijk lastig. Men heeft daarom gekozen voor het gebruik van een tweetraps-extractie, waarbij de eerste concentratie een factor 10 en de tweede een factor 50 oplevert. In dit stadium acht Dhr. Schaap de toepassing van superkritische fluid processing economisch onhaalbaar gezien de hoge kosten voor investeringen, medium en energie. Bij de verdere ontwikkeling van dit proces zal dan ook gezocht moeten worden naar de mogelijkheid de kostprijs verder te verlagen.

Na afloop merkte Dhr. De Haan op dat een aanzienlijke CO₂-kostprijsbesparing mogelijk is (tot 90%) door de terugvoer van CO₂. Dit kan door te recomprimeren en op bijvoorbeeld 50 bar te brengen.

Dhr. De Heij merkte op dat de bereikte concentratie-factor nog niet erg interessant is voor commerciële toepassingen.

Dhr. Hettinga vroeg naar de verandering van de marktwaarde van het melkvet, waaruit aromacomponenten geëxtraheerd zijn. De extractie van deze aromacomponenten, die overigens speciaal bij bakken en braden tot uiting komen, blijkt nauwelijks van invloed te zijn op de marktwaarde.

Dhr. Van Eijck van het ATO presenteerde een andere toepassing van superkritische fluid processing, namelijk de superkritische extractie van olie uit plantaardige zaden. In samenwerking met de TU Delft wordt onderzoek gedaan naar de extractie van bijzondere vetzuren, die met behulp van deze techniek beter houdbaar zijn. Het onderzoek naar de superkritische extractie van olie richt zich op de volgende punten: de voorbehandeling van het zaad, de olie-oplosbaarheid in CO₂, het stofoverdrachtsmodel en de oliekwaliteit.

Geconcludeerd kan worden dat de gecombineerde mechanisch-thermische (door een 0.1 mm wals) voorbehandeling van het raapzaad de beste resultaten geeft. Verder kan de oplosbaarheid van olie in superkritisch CO₂ goed worden beschreven door de vergelijking van Chrastil en de stofoverdrachtscoëfficiënt (Apk) kan met behulp van de filmtheorie bepaald worden uit de olieconcentratie in de uitgaande extractorstroom.

Kwaliteitsvergelijking van de superkritisch geëxtraheerde olie met traditioneel geëxtraheerde olie levert twee verschillen op, namelijk de afwezigheid van fosfolipiden en de lagere oxidatieve stabiliteit van de eerstgenoemde. Waarschijnlijk dat de fosfolipiden in de olie een beschermende werking bezitten tegen auto-oxidatie. Hier zal meer aandacht aan besteed worden.

Door Dhr. De Swaan Arons werd gevraagd waarom er geen geschikter extractiemiddel is gebruikt, zoals ethaan/propaan in plaats van CO₂. Hierop wees Dhr. De Haan op de risico's van het gebruik van dergelijke media. Die zijn bekend, maar toch zou een dergelijke procesvoering met de huidige proces-technologische kennis en ervaring te verwezenlijken moeten zijn.

Dhr. Schaap wees op de afname van de oxidatieve stabiliteit. Zijn resultaten verkregen met melkvet duiden juist op een hogere stabiliteit. Mogelijk was de monstername ongelukkig genomen. Ook Dhr. Wijsman ondersteunde deze opmerking omdat hij dergelijke resultaten met soja-olie had verkregen.

Als vierde spreker gaf Dhr. De Jong van CIVO-TNO een verhandeling over de toepassing van enzymen in superkritisch CO₂. Het ging hierbij om de enzymatische verestering van nonanol en isoamylalcohol met behulp van ethylacetaat gekatalyseerd door een lipase.

De voordelen van niet-waterige media zijn al in veel publikaties aangetoond en concentreren zich voornamelijk op de mogelijkheid om hydrofobe substraten toe te passen, de verbetering van de enzym-stabiliteit, de eenvoudigere produktopwerking en een mogelijke interessante substraat-selectiviteit door conformatieveranderingen van het enzym. Superkritisch CO₂ als medium kan hierbij de volgende voordelen bieden: inertheid van het medium, milde temperatuur, mogelijkheid tot fractionering van het reactiemedium en toepasbaarheid van gasvormige substraten.

De procesontwikkeling van een modelsysteem vindt plaats volgens het flow-

diagram weergegeven in de bijlage. Het doel van deze opzet is de integratie van produktopwerking in een enzymatisch produktieproces.

Deze processen worden uitgevoerd in een laboratoriumopstelling, die voornamelijk is opgebouwd uit HPLC-componenten en een gepakt-bed reactor.

Uit experimenten blijkt dat de enzymactiviteit in superkritisch CO₂ constant is gedurende 12 dagen en dat de kinetiek vergelijkbaar is indien heptaan als vergelijkend medium wordt gebruikt.

Daarnaast is onderzoek gedaan naar de mogelijkheid om het reactiemengsel met substraten en produkten te fractioneren. Het bleek niet mogelijk het vrij identieke nonanol en nonylacetaat te scheiden onder deze omstandigheden, maar een scheiding tussen C-2 en C-9 is goed mogelijk. Op deze manier kan toch de evenwichtsligging van de reactie beïnvloed worden. Zo ontstaat er een totaal proces waarbij biokatalyse is gecombineerd met produktfractionering en mogelijk hoge conversies bereikt kunnen worden. Samengevat kan gesteld worden dat biokatalyse in superkritisch medium mogelijk is en voortgezet onderzoek gericht zal zijn op verdere optimalisering van het proces.

Dhr. De Swaan Arons vroeg zich af of er door de aanwezigheid van superkritisch media bepaalde componenten uit de commerciële preparaten geëxtraheerd wordt. Dit gebeurt inderdaad want het enzymvochtgehalte stelt zich in afhankelijk van het vochtgehalte in het superkritisch medium.

Dhr. Schaap vroeg zich af of verandering van medium (waterig naar niet-waterig) de oorzaak was dat een enzym met lipase-specificiteit ineens protease-specificiteit ging vertonen.

De reden hiervoor echter is niet de verandering van enzym-specificiteit ten gevolge van de verandering van de polariteit van het medium, maar een gecombineerde activiteit van het enzym die specifiek tot uiting komt (afhankelijk van de enzymconformatie).

Dhr. De Heij vroeg zich af wat de voordelen van deze produktiemethode waren in vergelijking met een traditionele chemische reactie. De enzymatische verestering in superkritische fluidum is echter niet zo zeer bedoeld als een concurrerend proces maar meer als een fundamentele studie. Het zal duidelijk geworden zijn dat deze procesteknik zich alleen leent indien er sprake is van een hoge toegevoegde waarde.

Na de lunch was er gelegenheid tot bezichtiging van de pilot-plant apparatuur die op CIVO-TNO gebruikt werd voor superkritische fluid processing. Deze opstelling is in samenwerking met Stork CRO ontworpen en bezit een semi-continue vaste stof inlaat tot 500 bar van 4x2 l. en een continue vloeistof inlaat tot 350 bar van 12.5 l.

Vervolgens gaf Dhr. Huber van Uhde GmbH een overzicht van de aanwezige kennis en ervaring op het gebied van "Hochdruck-extraktionsanlage im Industriemaßstab". West-Duitsland bezit al veel ervaring op het gebied van toepassing van superkritische fluid processing. In de zeventiger jaren is door de Firma Kaffee HAG een installatie in gebruik genomen van 30.000 ton koffie/jaar voor de cafeïne-verwijdering. Sindsdien zijn er vele installaties gebouwd voor aroma-extractie waaronder een "multi-purpose"-reactor van 5000 ton/jaar voor onder andere hop, thee, peper en andere specerijen bij SKW in Münchsmünster. Andere installaties zijn op dit moment in aanbouw. De grootste toepassingen vinden op dit moment plaats in de voedings-, farmaceutische en cosmetische industrie, maar daarnaast is een opkomst te zien binnen de chemische en petrochemische industrie.

In het algemeen wordt een proces uitgevoerd in een semi-continue proces door vier reactoren parallel te schakelen. Een betrouwbaar systeem voor een continue doorvoerproces op hoge druk schaal is er niet.

Na een video-presentatie van het werk van Uhde werd door Dhr. Huber ingegaan op investeringskosten voor hoge druk installaties. Tegenover de hogere investeringskosten ten aanzien van traditionele extractie-installaties staan de lagere bedrijfskosten. Besparingen kunnen ontstaan door het CO₂-verlies te reduceren.

De vooruitzichten van superkritische fluid processing zijn goed, gezien de sterke toename van het aantal in gebruik genomen installaties in de laatste jaren, de besparing die optreedt in de voedingsmiddelenindustrie en de steeds nadrukkelijker wordende wens van de consument natuurgetrouwe stoffen in de bereidingswijze toe te passen.

Tenslotte kon aan het betoog worden toegevoegd dat er recent een installatie in Japan in gebruik genomen is voor de winning van aroma en nicotine uit tabak.

Een tweede gezichtspunt vanuit de apparatenbouw werd gegeven door Dhr. Van Eijck van Stork CRO. Zijn verhandeling droeg de titel "Industriële Proces-automatisering".

Standaardisering in de procesautomatisering is een groot probleem; momenteel zijn er zo'n 250 verschillende systemen voor dezelfde toepassing. Dit maakt de keuze van een besturings/regelsysteem vrij ingewikkeld. Voor het ontwerpen van een dergelijk systeem is het belangrijk dat reeds in een vroeg stadium deze keuze gemaakt wordt met het oog op de verdere ontwikkeling. Daarom heeft de Firma Stork gekozen voor een systeem gebaseerd op standaard hardware en realtime systeem software. Met behulp van deze software kunnen diverse procesonderdelen simultaan (multi-tasking) gecontroleerd en gereguleerd worden. De modulaire structuur maakt het overzicht eenvoudig en verlaagt de software-ontwerp- en -onderhoudskosten.

In de praktijk wordt gewerkt in blokken die een aantal te combineren processen bevat. Dit maakt het geheel tot een flexibel, efficiënt besturings-systeem.

Volgens deze filosofie is de pilot-plant installatie voor superkritische fluid processing bij CIVO-TNO ontworpen. De gehele installatie is opgedeeld in blokken die afzonderlijk bestuurd worden. Storingen zijn op deze manier snel herleidbaar.

In verband met de ziekte van Dhr. De Graauw nam Dhr. Wijsman diens taak op zich. Gedurende de ochtend-sessie zijn er al enige toepassingen van superkritische fluid processing aan de orde geweest. Hieruit is gebleken dat gebruik van superkritisch media slechts voorbehouden is voor die processen, waarbij er een hoge toegevoegde waarde ontstaat.

Andere toepassingen van superkritische fluida zijn bijvoorbeeld:

- * Zuivering van monomeren van reactieve componenten die een storend gedrag kunnen vertonen in het polymerisatieproces.
Een concrete toepassing vindt plaats bij de produktie van soft contact-lenzen.
- * Fractionering van produktiemengsels die gebruikt worden voor de verf- (polymeren) of de farmaceutische industrie (medicijnen).
- * Als hulp-medium door het fijn te verdelen materiaal hierin op te lossen en in korte tijd uit te kristaliseren waardoor een homogene, fijne verdeling ontstaat.

- * Als anti-solvent voor de nucleatie van componenten in vaste stof door bijvoorbeeld kristallen te maken zonder luchtinsluiting.
- * Als hulp-medium bij de opvulling van minuscule haarscheurtjes (0.1 μm) in wanden van koolstof-composieten. Door de hoge diffusie en viscositeit van het medium kan het opgeloste siliciumcarbide op de juiste plaatsen gebracht worden.
- * Als medium voor een gecombineerd biokatalyse en produktopwerkingsproces. In dit stadium zijn reeds experimenten uitgevoerd met thiofeen producerende plantecellen en voortgezet onderzoek met betrekking tot micro-organismen zijn op komst.

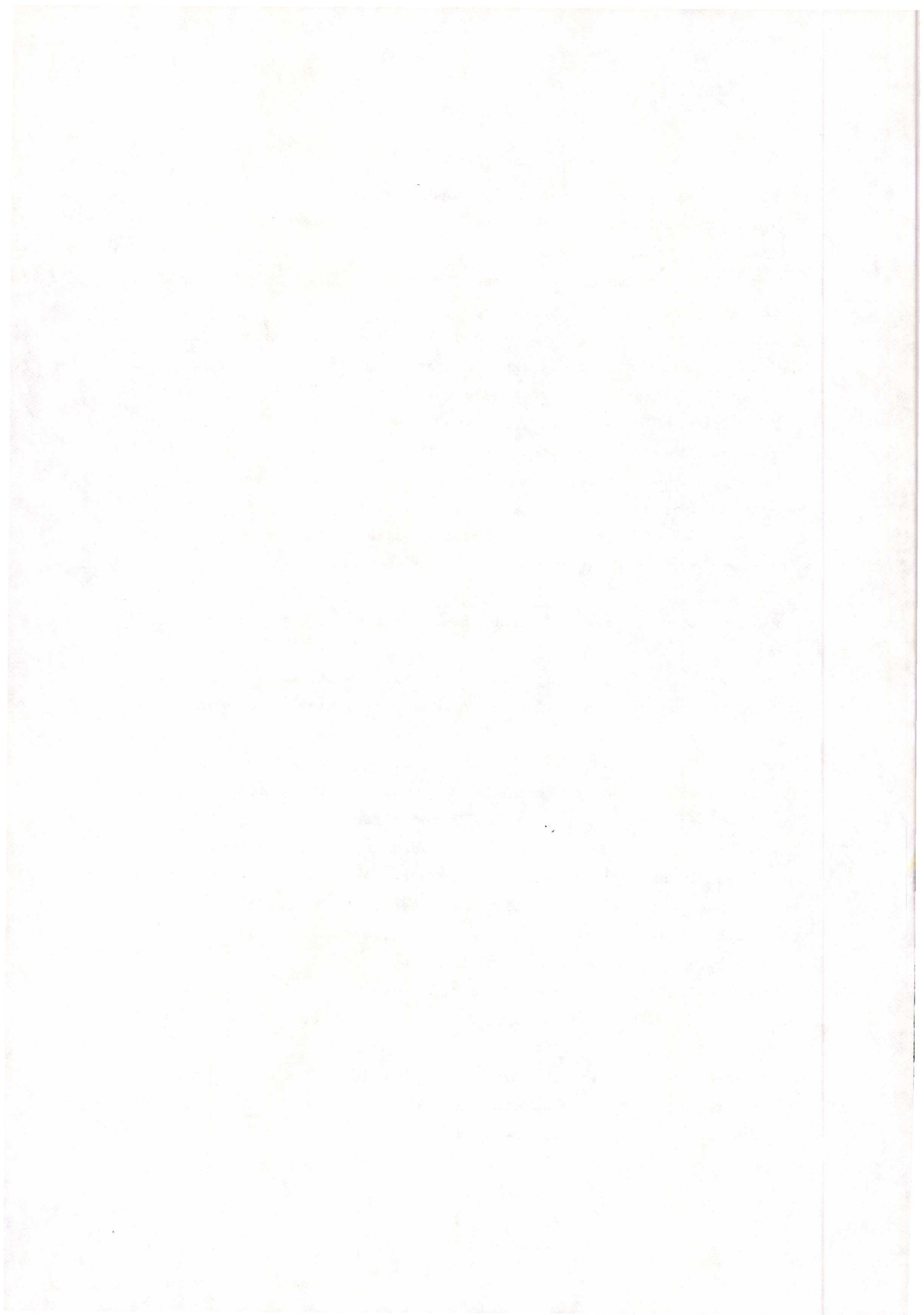
Hieraan werd door Dhr. De Jong toegevoegd dat het zeer moeilijk zal worden micro-organismen in superkritisch medium te kweken omdat bestanddelen van de celwand door het superkritische fluidum geëxtraheerd worden. Een mogelijke oplossing is een scheiding tussen micro-organismen en produktopwerking met behulp van bijvoorbeeld membranen of filters.

Samengevat kan over superkritische fluid processing het volgende gezegd worden:

De noodzakelijke investeringen zijn vrij hoog en dit kan een grote belemmering vormen voor de toepassing ervan. Kostenreductie blijkt echter goed mogelijk, door bijvoorbeeld de terugvoer van het CO_2 of opvoeren van de produktieschaal. Als tevens de lagere bedrijfskosten erbij betrokken worden kan een economisch aantrekkelijk proces ontstaan. Toepassingen in West-Duitsland, Frankrijk, Japan en de USA tonen dat aan.

Een groot probleem is echter het ontbreken van een bevredigend continue vaste stof inlaat systeem, zodat semi-continue gewerkt zal moeten worden. Dit in tegenstelling tot het continue superkritisch CO_2 inlaat systeem. Toch wordt superkritische fluid processing steeds interessanter gezien:

- de betere apparatuur die beschikbaar komt;
- de verbeterde proceskunde bij de technologen;
- het stijgend aantal toepassingen op het gebied van de specialties-
produktie;
- de steeds sterker wordende vraag naar voedingsmiddelen die op een natuurlijke wijze zijn bereid; en
- de strenger wordende milieuwetgeving met het oog op gebruik van organische solvents.



Nabij kritische verschijnselen en hun interpretatie

Prof.Dr.Ir. J. de Swaan Arons
Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde,
Technische Universiteit Delft

Bij de meeste toepassingen van nabijkritische procesmedia zijn de "soluties" weinig vluchtig en is het nabijkritische "solvent", vanzelfsprekend, zeer vluchtig. Tijdens deze voordracht wordt dit contrast tussen solvent en solute eigenschappen moleculair thermodynamisch geanalyseerd en wordt verklaard hoe de "enhancement" van het medium aan de weinig vluchtige stoffen tot stand komt, ongeacht of het uiteindelijke doel daarvan winning, scheiding of omzetting is. De analyse heeft betrekking op vaste en vloeibare solutes en op aspecten als solvent capaciteit en selectiviteit. Aangetoond wordt hoe in eerste instantie met behulp van experimenteel toegankelijke grootheden, als de tweede viriaalcoëfficiënt en de Henry constante, kwantitatieve uitspraken gedaan kunnen worden over de te verwachten effecten. Fasendiagrammen zullen de analyse illustreren. Tenslotte zal gewezen worden op de mogelijkheid dat de nabijkritische fase kan ontmengenen in twee lichte fluide fasen.

Extractie van aromacomponenten uit melkvet met superkritisch koolzuur

Ir. J.E. Schaap
NIZO Ede

Ik wil mijn voordracht over de extractie van aromacomponenten uit melkvet met SCO_2 graag beginnen met een dia waarop de indeling van mijn voordracht staat weergegeven.

DIA 1

DIA 2

In de eerste dia van de inleiding krijgt u een overzicht van de stoffen die in een extract van een ruw vet verwacht kunnen worden als bij 60°C langzaam de extractiedruk wordt verhoogd. De dichtheid van het koolzuur neemt dan toe.

DIA 3

De volgende dia geeft de globale samenstelling van melkvet.

- 95% bestaat uit triglyceriden. Deze kunnen weer in verschillende groepen worden ingedeeld. Bekend is de indeling naar verzadiging van de vetzuren of een indeling naar molecuulgewicht.
- De laagmoleculaire triglyceriden, die bijdragen aan de specificiteit van melkvet, zullen met koolzuur gemakkelijker worden geëxtraheerd dan de hoogmoleculaire.
- Hoewel de vrije vetzuren van nature in melk voorkomen is hun aanwezigheid in melkvetextracten minder gewenst. Melkvetaroma's bevatten slechts geringe hoeveelheden vrije vetzuren. Melkvet als extractiegrondstof moet van zeer goede kwaliteit zijn.
- Deze globale samenstelling kent nog 0.2% rest. Hierin komen onder andere de aldehyden en ketonen voor die bijdragen aan die typische smaak of smaakafwijkingen. Lactonen worden ook tot deze groep gerekend. De concentratie in melkvet ligt in de buurt van 100 ppm.

DIA 4

De voor- en nadelen van het gebruik van koolzuur als extractiemiddel, die u waarschijnlijk al kent, heb ik ten overvloede nogmaals samengevat op deze dia.

Doordat het natuurlijke karakter behouden blijft van zowel extract als resiu lijkt koolzuur uitermate geschikt als extractiemiddel voor de aromastoffen.

DIA 5

Hier zijn de dichtheden weergegeven die interessant zijn voor koolzuur als extractiemiddel. De dichtheden zijn hier weergegeven afhankelijk van temperatuur en druk. De hoogst gekozen druk is 350 bar en de hoogst gekozen temperatuur 100°C. Naar mijn idee is 350 bar een druk die bij het ontwerp van industriële installaties geen problemen hoeft te geven. Er kan in dit gebied gewerkt worden met dichtheden die variëren tussen 500 en 800 kg/m³. Conventionele extractiemiddelen liggen ook in dit gebied. Alcohol 800 kg/m³ en benzine 675 kg/m³.

DIA 6

Hier ziet u het flow diagram van vet en koolzuur in een installatie die al zo'n vijf jaar bij het NIZO in bedrijf is. Het was bij mijn weten de eerste extractiekolom in Nederland. Indertijd hebben wij de kolom uitgerust met camera's voor niveaucontrole en om een indruk te krijgen van wat er tijdens de extractie gebeurt.

Om de mogelijkheid om aromacomponenten uit melkvet te extraheren te beoordelen, moet de oplosbaarheid van melkvet in koolzuur en van koolzuur in melkvet bekend zijn. Verder moet het extractgehalte, dus het percentage extract in het koolzuur, de samenstelling van het extract en de extractiegraad van de gewenste componenten bepaald worden. Hieruit kunnen de dimensies van de installatie en de verliezen aan koolzuur worden berekend bij een bepaalde capaciteit.

DIA 7

Het percentage melkvet dat oplost in koolzuur, dat wordt afgevoerd aan de extractzijde staat hier weergegeven in het P,x-diagram. De andere lijn geeft de hoeveelheid koolzuur die met het melkvet wordt afgevoerd aan de residuzijde.

Bij 300 bar lost er zo'n 5% melkvet op in koolzuur. De koolzuur die verloren gaat aan de residuzijde bij 300 bar is zo'n 40% van de hoeveelheid vet die in de kolom wordt gepompt.

DIA 8

Deze dia geeft de invloed van de temperatuur. Bij 80xC lost er driemaal zoveel melkvet op als bij 50xC. Bij hoge temperatuur is de oplosbaarheid hoger, de concentratie van de gewenste aroma-component wordt echter geringer. Er zal een compromis gezocht moeten worden. Hiervoor moet de selectiviteit van de stof bekend zijn. In ons geval kan de formule voor de selectiviteit vereenvoudigd worden als de selectiviteit bepaald wordt ten opzichte van het C40-triglyceride. De concentratie van dit triglyceride is in het extract gelijk aan die in het uitgangsmateriaal. Zo ontstaat een concentratiefactor, C_e/C_f , de concentratie van de aromastof in het oplosmiddel vrije extract gedeeld door de concentratie in de voeding.

DIA 9

Lactonen zijn belangrijke aromastoffen in melkvet. In deze dia zijn de concentratiefactoren van het dl0, dl2, dl4, dl6 lacton gegeven als functie van de CO₂ dichtheid bij 60xC bij een oplosmiddel/voeding van 6 kg/kg. Een stagiaire van de Afdeling Apparatenbouw van de TU Delft heeft zich in zijn stagetijd beziggehouden met het ontwerp van een extractiekolom om de lactonen zo'n 500-1000 maal te concentreren. Dit blijkt mogelijk te zijn als de extractie in twee stappen wordt uitgevoerd. Bij lage CO₂ dichtheden (600-700 kg/m³) en lage extractietemperatuur (40-50xC) werden de hoogste concentratiefactoren gevonden. C_e/C_f was hier 20-50. De hoogte van een evenwichtstrap in de gebruikte met metalen rashig-ringen gevulde kolom bedroeg circa 20 cm.

DIA 10

Hier ziet u het flow diagram van een tweetraps-extractie en enkele procesgegevens.

DIA 11

Een overzicht van de procescondities en de resultaten van de produktie van het aroma-extract.

De kosten van een extractie, de personele kosten niet meegerekend, worden bepaald door:

- de gewenste concentratie
- het verlies aan koolzuur
- de energiekosten
- de rente en afschrijving

Voor de globale berekening is uitgegaan van 1000 kg extract waarin een component zo'n 500 x geconcentreerd is. In een tweetraps-installatie is dan zo'n 50 ton eerste stap extract nodig en in totaal 1000 ton melkvet.

De oplosbaarheid van koolzuur in melkvet bedraagt onder de gekozen omstandigheden 30%. Dit resulteert in een verlies van 300 ton koolzuur als het niet wordt teruggewonnen (zou NIJPELS dit leuk vinden?). Een globale prijs hiervoor is $0.33 \times 300 = f 100.000,-$. De energiekosten bedragen per kg rondgepompt CO_2 ongeveer 0.8 cent. Als in het voorbeeld 4 x meer koolzuur in de eerste stap wordt rondgepompt dan vet en in de tweede stap 5 x zoveel dan zijn de energiekosten ongeveer f 34.000,-.

De rente en afschrijving zijn berekend op basis van 14.5%.

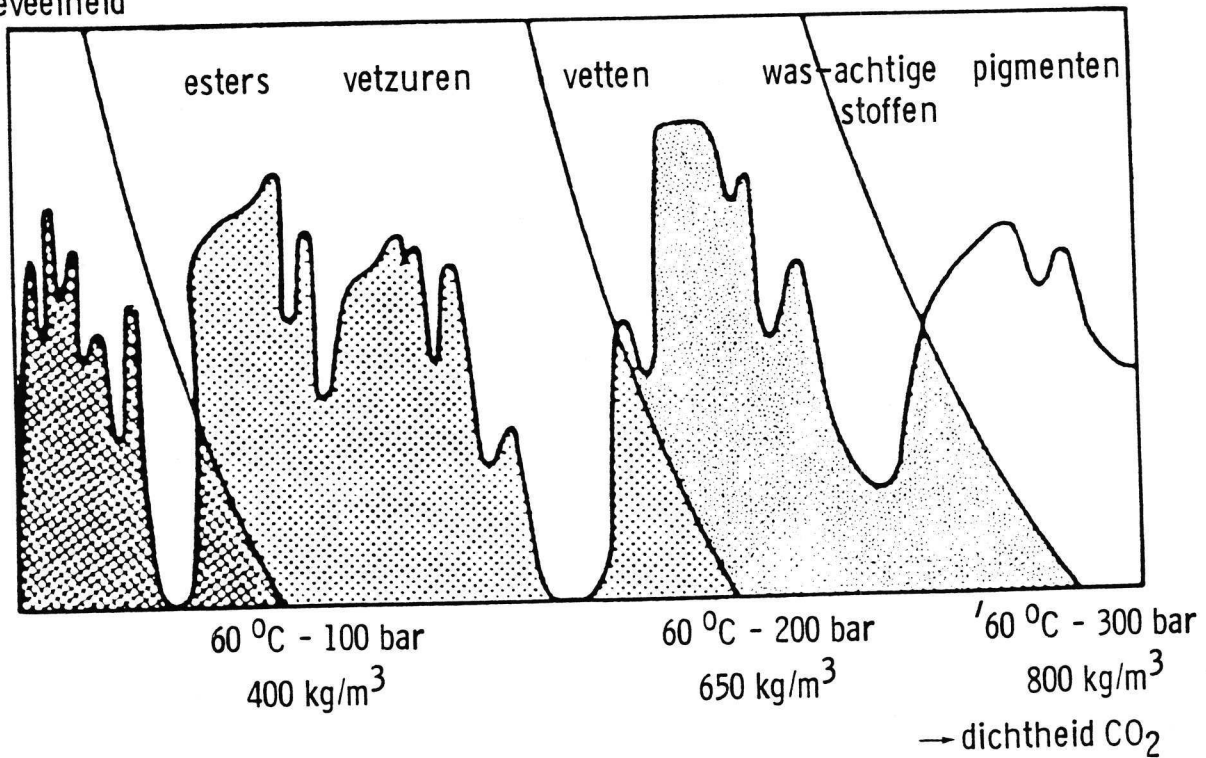
DIA 12

In de laatste dia zijn de kosten in guldens van 1 kg extract uitgezet tegen de investering in miljoen gulden.

De kosten per kilogram zijn erg hoog. Dit wordt veroorzaakt door de geringe opbrengst, immers lactonen komen in ppm hoeveelheden voor in melkvet, de hoge investeringen en de verliezen aan koolzuur.

Extractie met superkritisch koolzuur van melkvet heeft op het ogenblik alleen zin als de kosten van de extractie mede gedragen kunnen worden door het residu.

relatieve
hoeveelheid
↑



De verschillende gebieden geven de mogelijke stoffen aan die kunnen worden ge-extraheerd uit een ruw vet met koolzuur met verschillende dichtheden.

Globale samenstelling van melkvet

	percentage (%, w/w)
glyceriden	
- tri-	99,0
- mono- en di-	0,3
vetzuren	0,2
sterolen	0,3
rest	0,2
- water	
- carotenoiden	
- vitaminen	
- aldehyden	
- ketonen	
- e. d.	

Voor- en nadelen van superkritisch koolzuur als extractiemiddel

Voordelen

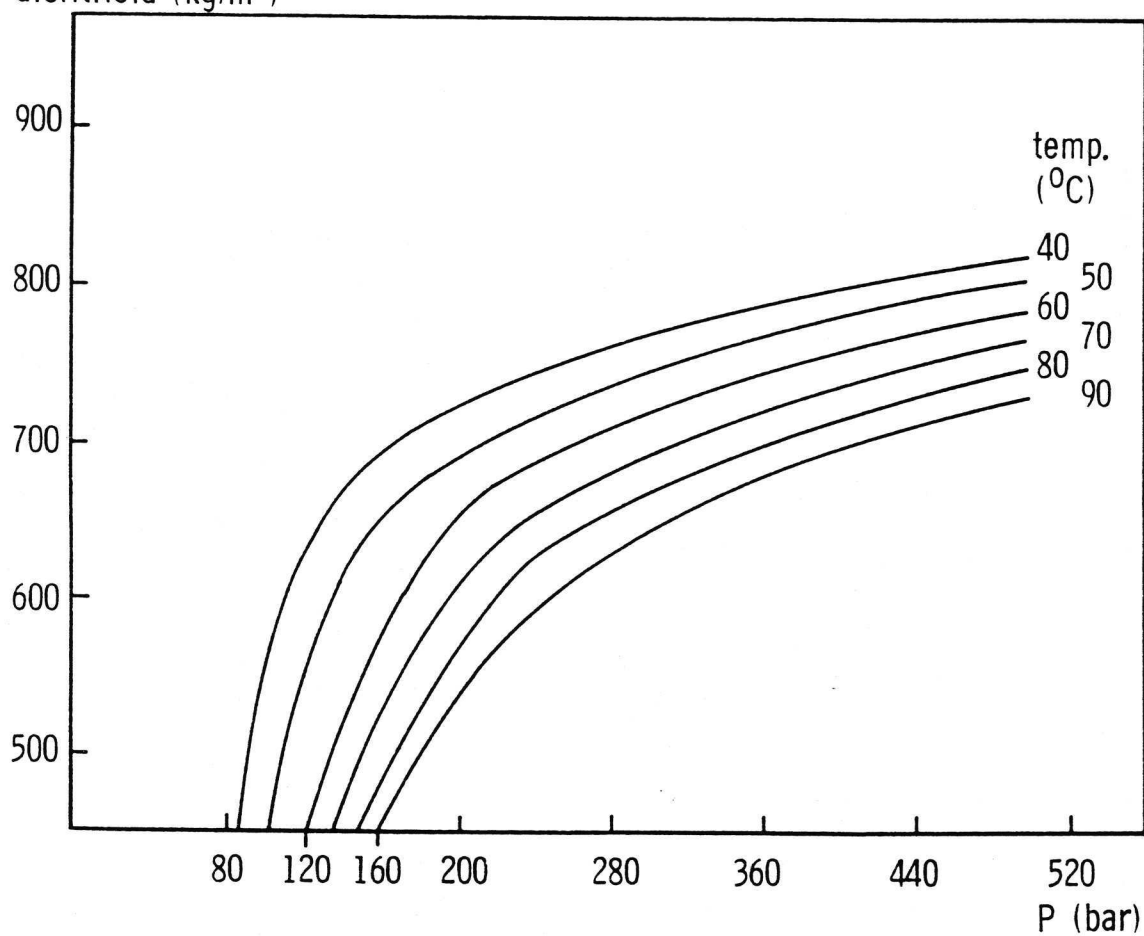
- natuurzuiver
- niet toxisch
- niet brandbaar
- komt veel voor in voedingsmiddelen
- gemakkelijk te verwijderen
- lage viscositeit
- hoge stofoverdracht
- hoge dichtheid

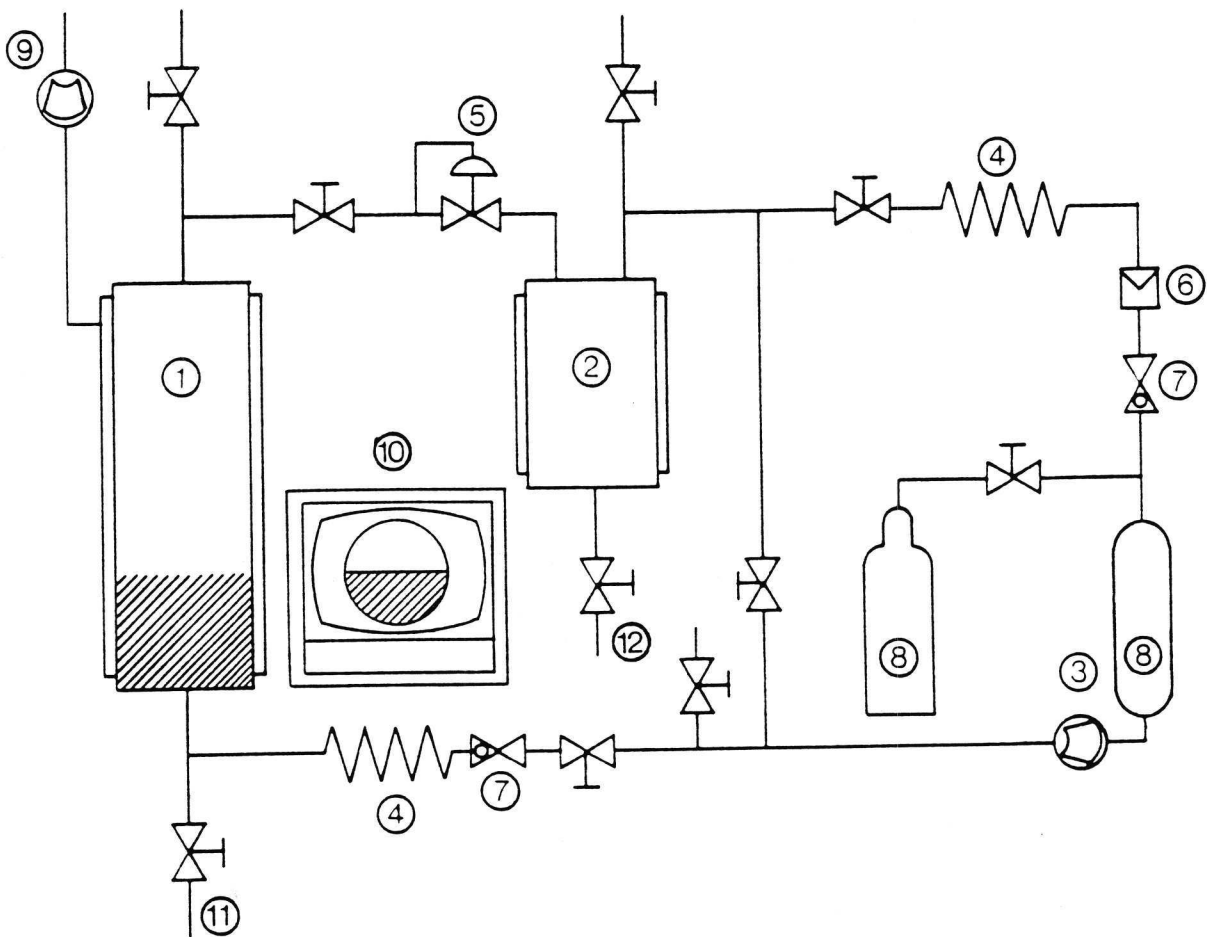
Nadelen

- hoge investeringskosten
 - geringe oplosbaarheid van het melkvet
 - gebrek aan kennis van continue extractie onder hoge druk
 - weinig selectief
-

De dichtheid van koolzuur bij verschillende temperaturen en drukken.

dichtheid (kg/m^3)



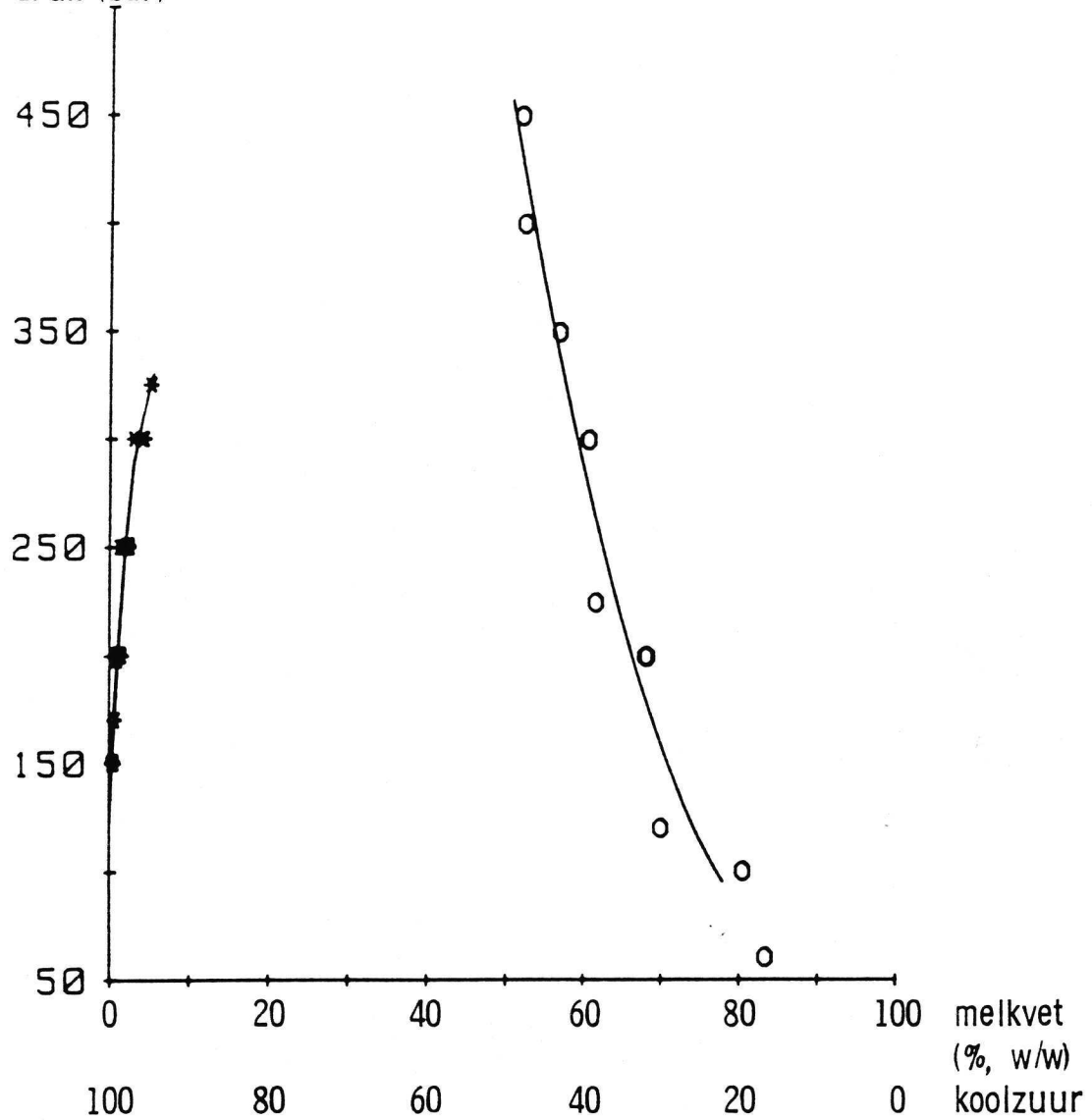


Processchema van een extractie-opstelling met extractiekolom, aanwezig bij NIZO.

- | | |
|--------------------|--------------------------------|
| 1. extractiekolom | 8. condensor |
| 2. expansievat | 9. toevoerpomp melkvet |
| 3. compressor | 10. niveaubewaking in de kolom |
| 4. warmtewisselaar | 11. afvoer residu |
| 5. drukregeling | 12. afvoer extract |
| 6. filter | |
| 7. klep | |

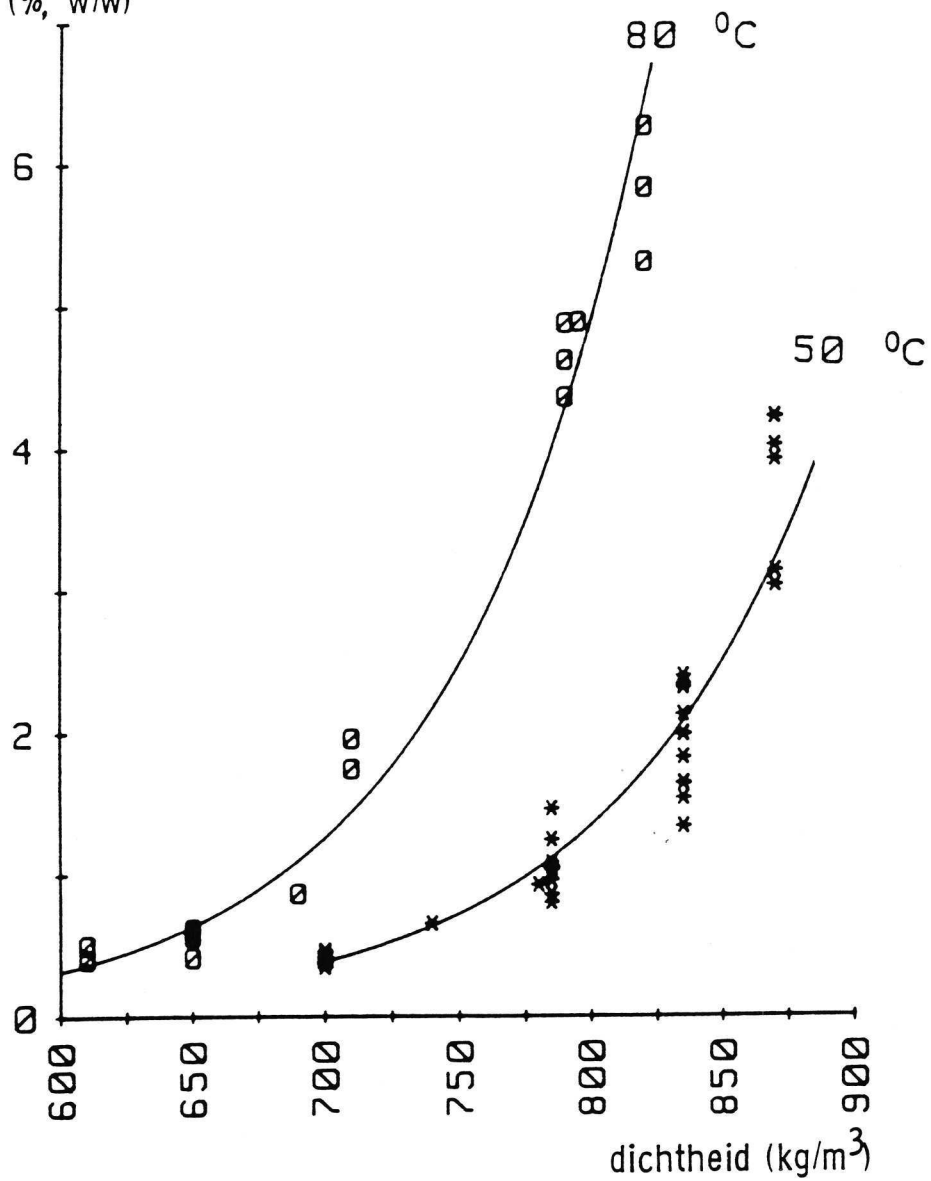
P,x-diagram voor mengsels van koolzuur en melkvet
bij 50 °C.

druk (bar)

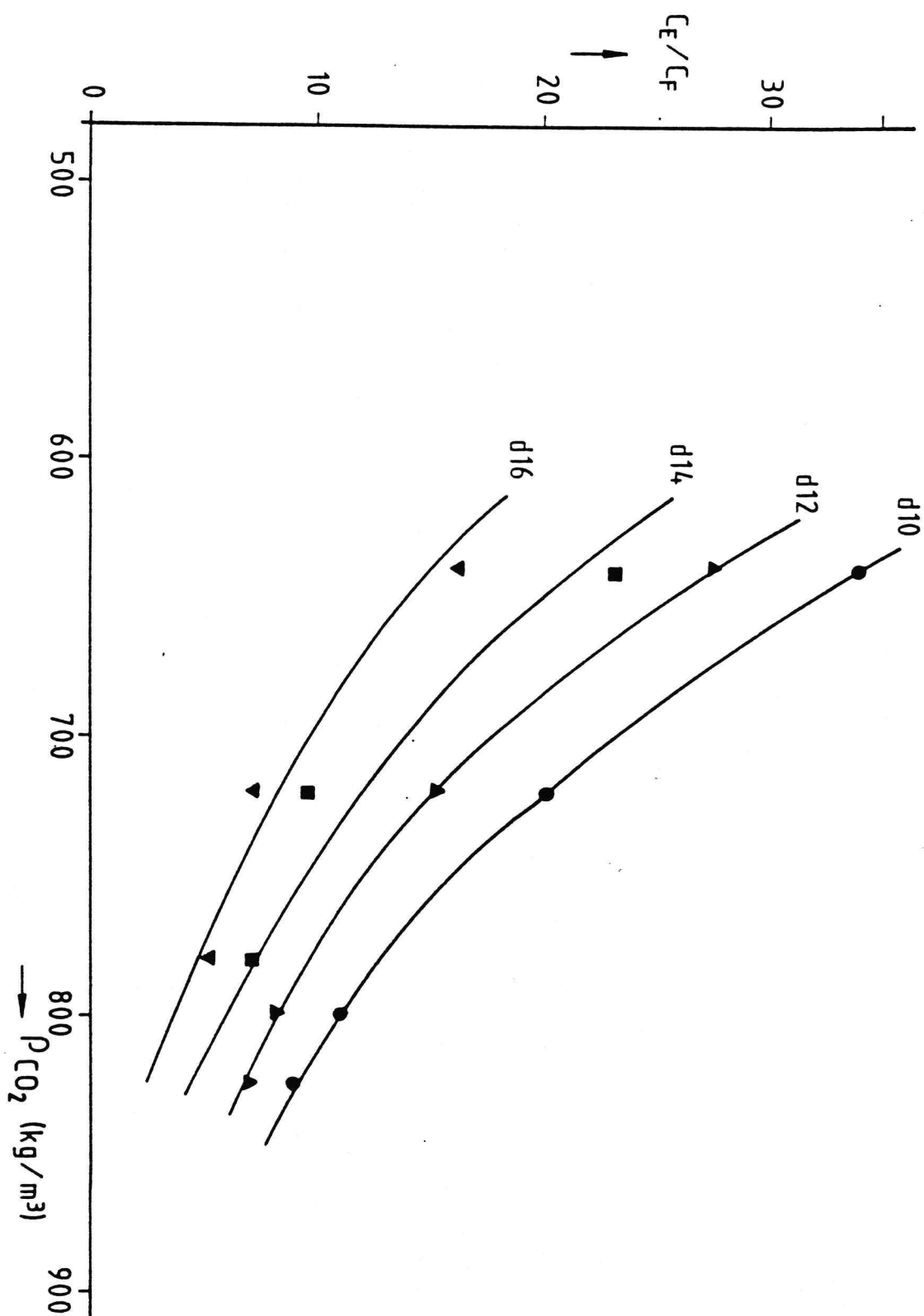


Percentage melkvet dat in koolzuur van
verschillende dichtheid oplost bij 50 en 80 °C

melkvet in koolzuur
(%, w/w)



Concentratiefactoren van verschillende lactonen als functie van PCO_2 bij $60^\circ C$



Processchema van tweetraps-extractie van melkvet

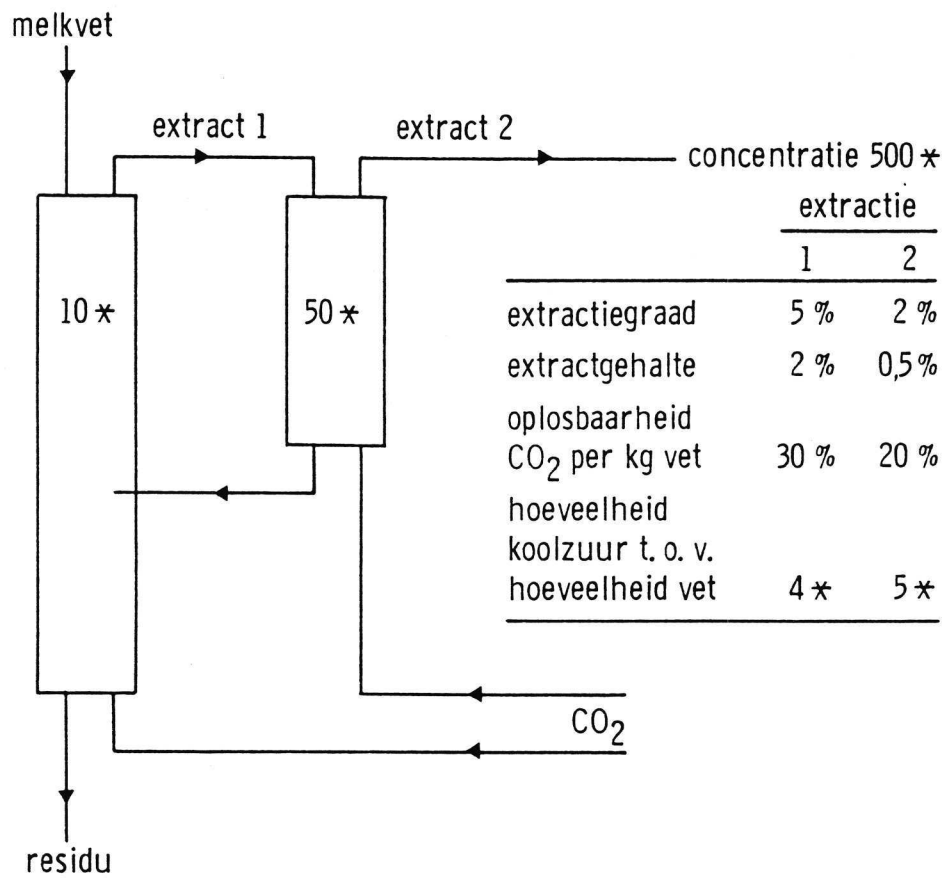
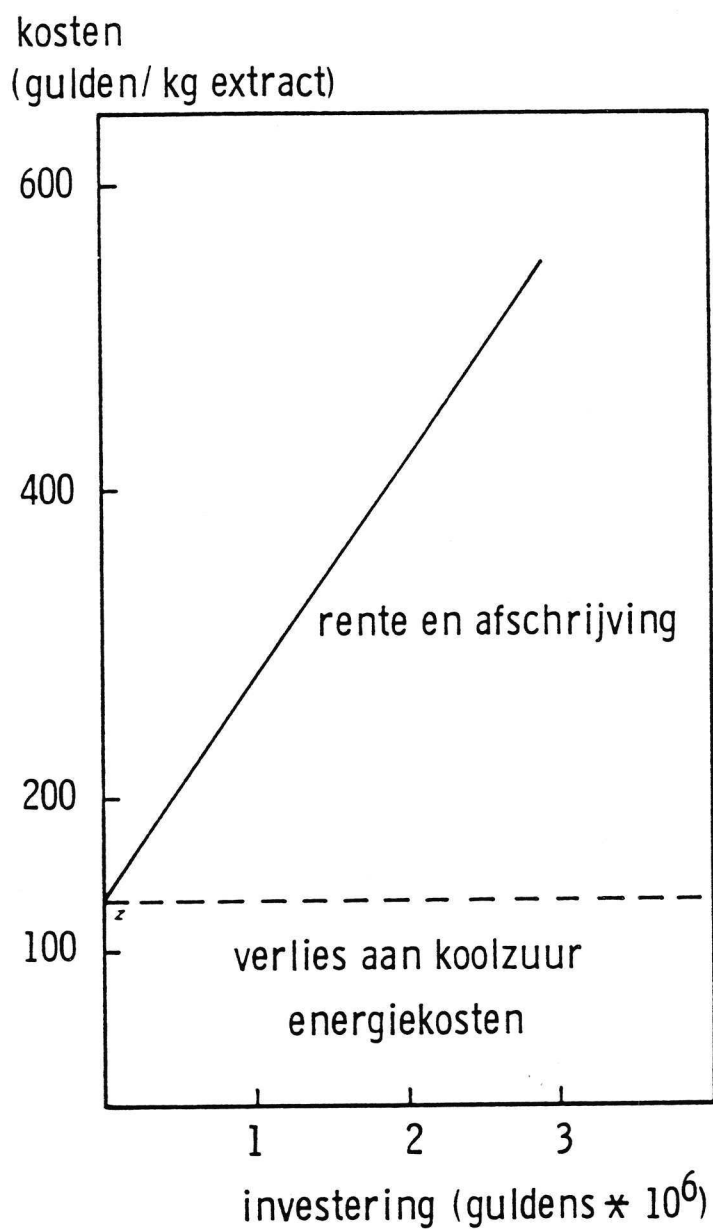


Table I: Process conditions for and results of the production of the flavour extract.

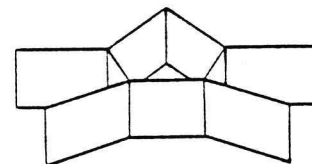
	extract 1		extract 2
P (bar)	200		170
T (°C)	45		60
ρ_{CO_2} (kg/m ³)	810		640
S/F ²	4		4
	C_E/C_F	f	C_E/C_F
d10	23	75	650
d12	19	64	460
d14	14	50	220
d16	10	34	100



De kosten van 1 kg extract met een concentratie van 500 \times uitgezet tegen de benodigde investering en de verliezen.

ATO AGROTECHNOLOGIE

Agrotechnological Research Institute



Bijlage 3

SUPERKRITISCHE EXTRACTIE VAN OLIEHOUDENDE ZADEN

Ir. P.C.M. van Eijck
ATO Agrotechnologie
Postbus 17
6700 AA WAGENINGEN

ATO Agrotechnologie houdt zich op het gebied van de superkritische extractie momenteel hoofdzakelijk bezig met twee groepen produkten:

- 1) Extractie van plantaardige oliën die bijzondere vetzuren bevatten. Deze oliën kunnen door de aanwezigheid van deze bijzondere vetzuren minder stabiel zijn, waardoor een milde extractietechniek zoals extractie met superkritisch kooldioxide noodzakelijk kan zijn.
- 2) De winning van secundaire metabolieten uit plantaardig materiaal. Een overzicht van de rol die superkritisch kooldioxide kan spelen bij de verwerking van plantaardige produkten is eerder verschenen in PT-Procestechniek [1].

Bij de extractie van plantaardige oliën met superkritisch kooldioxide spelen de volgende factoren een rol:

- 1) De behandeling van het zaad vóór de extractie;
- 2) De oplosbaarheid van de olie in kooldioxide;
- 3) De stofoverdracht;
- 4) De kwaliteit van de geëxtraheerde olie.

In samenwerking met de Technische Universiteit Delft is een onderzoek uitgevoerd naar genoemde factoren, waarbij koolzaad als model werd gebruikt. Doel was het vinden van geschikte modellen/werkhypotheseën voor het onderzoek aan de bijzondere oliehoudende zaden. Een samenvatting van het resultaat:

1. Het geven van een hittebehandeling gevolgd door pletten van het zaad geeft de hoogste opbrengst. Van belang blijkt vooral het kapot maken van de celwanden.
2. De oplosbaarheid van koolzaadolie kan goed beschreven worden met de vergelijking van Chrastil [2].
3. Het stoftransport kan beschreven worden met de filmtheorie. De stofoverdrachtscoëfficiënt Ap_k bepalen uit de olieconcentratie in het kooldioxide dat de extractor verlaat lijkt eenvoudiger en correcter dan vergelijken van de totale extractiecurve.
4. Bij de kwaliteitsanalyse valt de afwezigheid van fosfolipiden het meest op. De oxidatieve stabiliteit van koolzaadolie is minder dan de met hexaan geëxtraheerde olie. Hier zal dus bij de extractie van de bijzondere oliën extra aandacht aan besteed moeten worden.

Literatuur:

- [1] Eijck, P.C.M. van, Eldik, T.A. van:
PT-procestechniek 44(2), 1989, p. 20-3;
- [2] Chrastil, J.:
J. Phys. Chem., 1982, 86, p. 3016-21.

EXTRACTION OF SEEDOILS WITH SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Delft University of Technology

**Ir. R.H. Venderbosch
Ir. A. de Haan**

ATO Agrotechnology

**Ing. T.A. van Eldik
Ir. J.H.W. Peters
Ir. P.C.M. van Eijck**

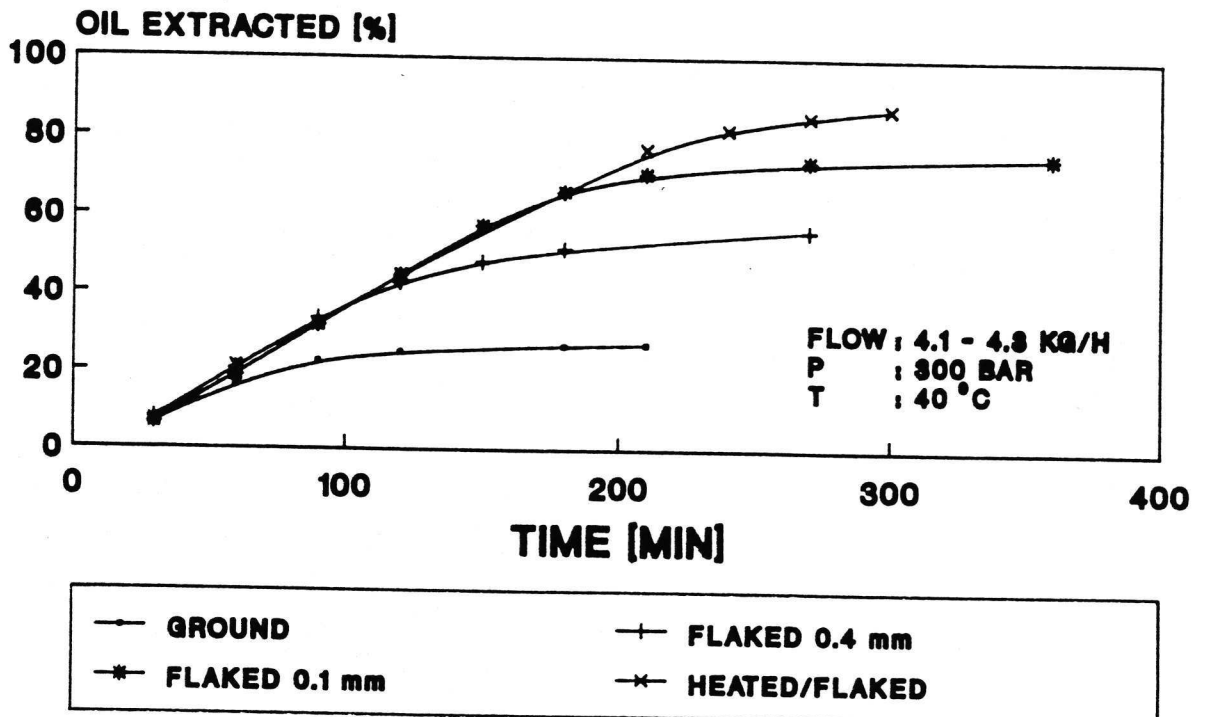
SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGY ACTIVITIES OF ATO AGROTECHNOLOGY

- **EXTRACTION OF (SPECIAL) SEEDOILS**
- **EXTRACTION OF SECONDARY METABOLITES
FROM PLANT MATERIAL ,E.G. ESSENTIAL OILS**

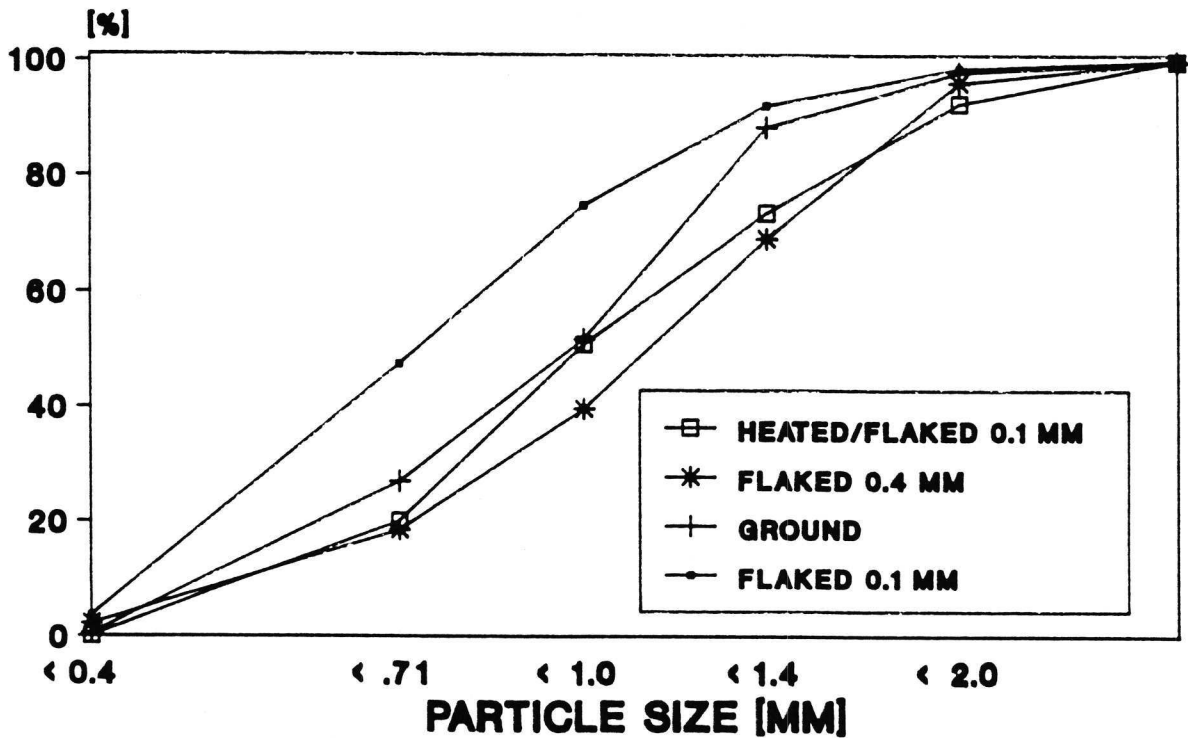
SUBJECTS OF STUDY :

- PRETREATMENT
- SOLUBILITY OF THE OIL IN CARBON DIOXIDE
- MASS TRANSFER
- QUALITY OF THE EXTRACTED OIL

PRETREATMENT RAPESEED



PRETREATMENT PARTICLE SIZE



EQUATION OF CHRASTIL

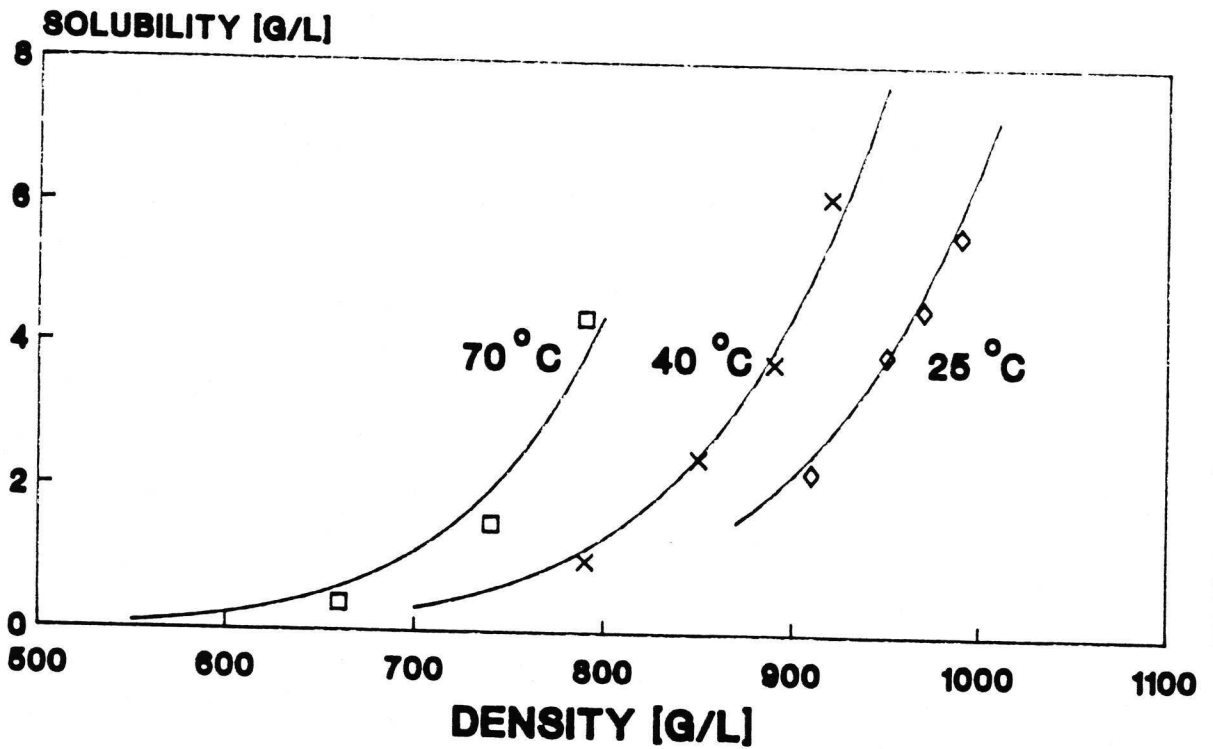


$$c = d^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right)$$

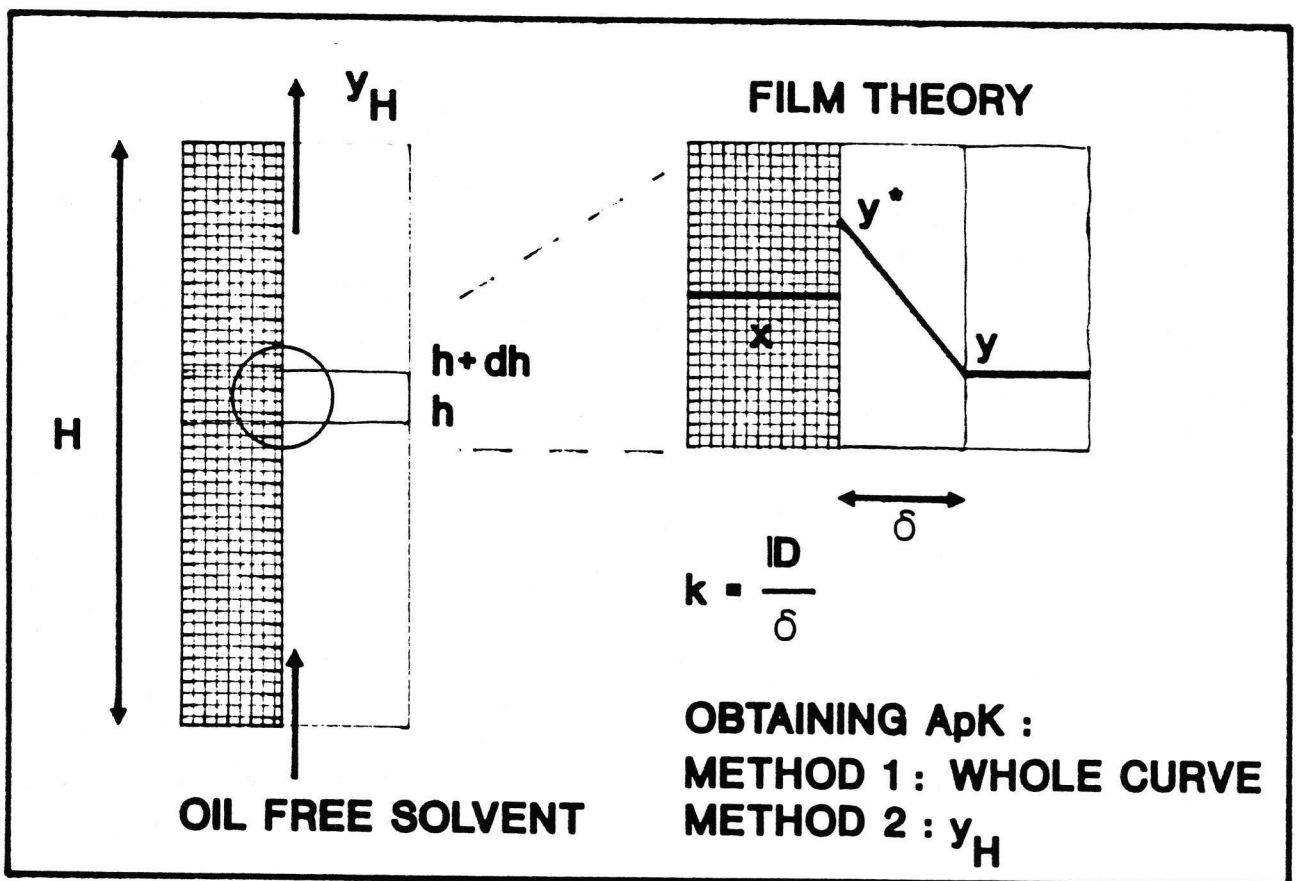
with: $a = \frac{H}{R}$ and: $b = \ln(M_A + kM_B) + q - k \ln M_B$

- c: concentration of solute [g/l]
- d: density of gas [g/l]
- T: temperature [K]
- H: enthalpy ($H_{vap} + H_{olv}$)
- R: gas constant [m³.bar/(mol.K)]
- M_X : molecular weight of component X [g/mol]
- q: constant

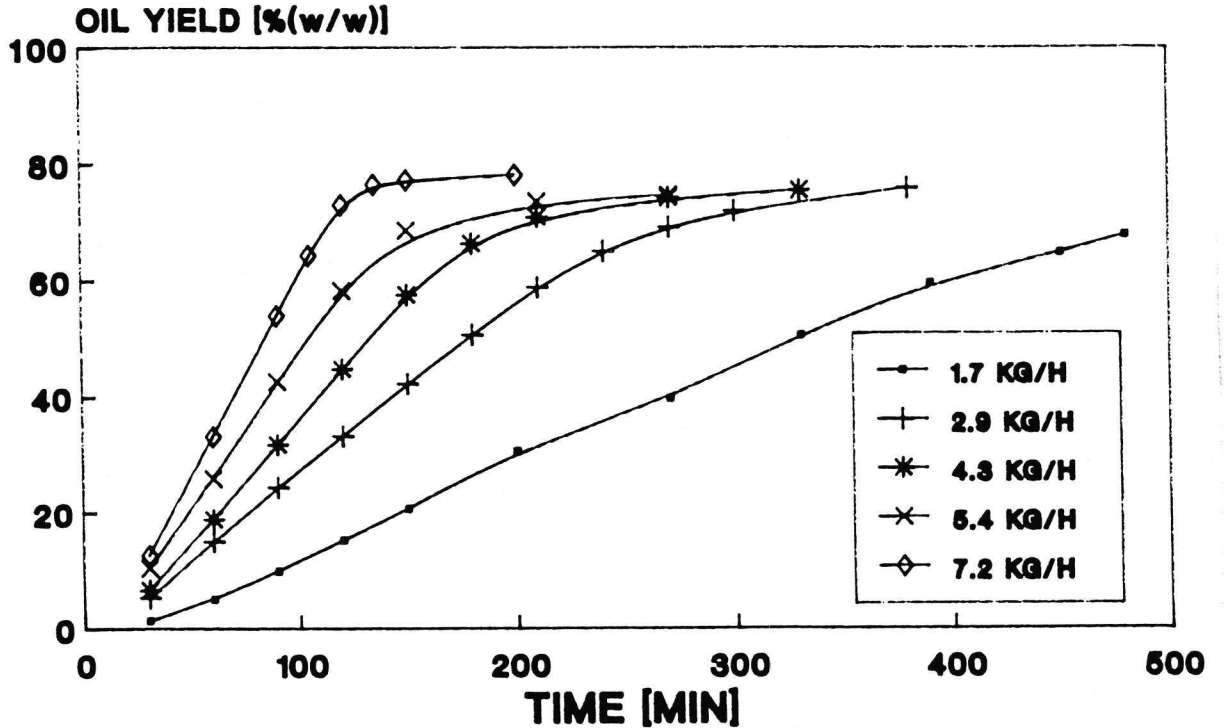
CHRASTIL SOLUBILITY OF RAPESEED OIL



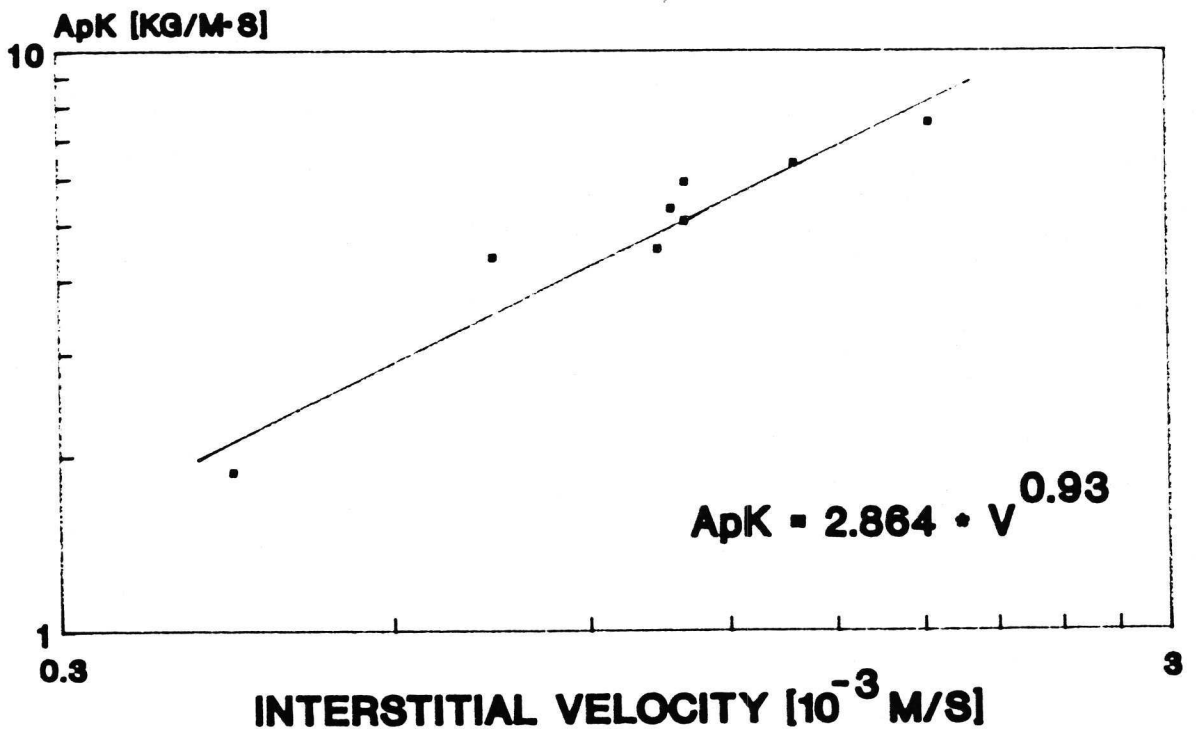
MASS TRANSFER MODEL



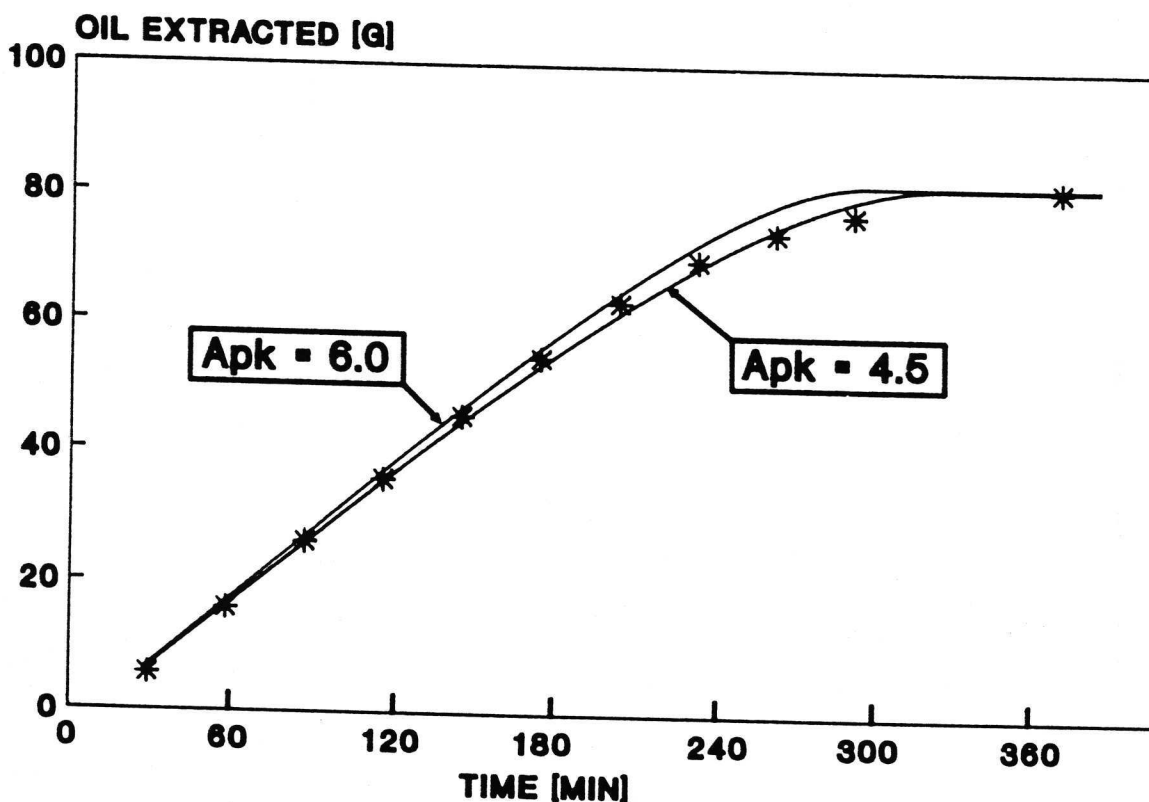
MASS TRANSFER EFFECT OF FLOW



MASS TRANSFER EFFECT INTERSTITIAL VELOCITY



MASS TRANSFER COMPARISON METHODS



QUALITY EXTRACTED RAPESEED OIL

<u>analysis</u>	<u>CO2 extracted oil</u>	<u>Hexane extracted oil</u>
water	7.6 %	2.2 %
FFA	0.58 %	0.44 %
peroxide	2.5/5.1 mmol/2kg	1.3/1.9 mmol/2kg
p-anisidine	1.7	0.3
phosphorous	-	160 mg/kg
Fe	< 5 mg/kg	< 5 mg/kg
Cu	< 1 mg/kg	< 1 mg/kg
tocopherol	330/350/5 mg/kg (α / $\beta + \gamma$ / δ)	330/320/4 mg/kg
caroteen	0.77 mg/kg	1.46 mg/kg
xanthophyll	20 mg/kg	40 mg/kg
chlorophyll	0.11 mg/kg	0.21 mg/kg

CONCLUSIONS

- **FLAKING COMBINED WITH HEATING GIVES THE BEST YIELD**
- **EQUATION OF CHRASIL CAN BE USED TO DESCRIBE SOLUBILITY OF OILS**
- **THE MASS TRANSFER MODEL CAN BE USED TO DESCRIBE THE EXTRACTION CURVES**
- **DETERMINATION OF A_pK FROM SLOPE IS PREFERRED TO FITTING THE WHOLE EXTRACTION CURVE**
- **NO PHOSPHOLIPIDS
LESS OXIDATIVE STABILITY**

Ir. J.P.J. de Jong
Instituut CIVO Technologie TNO, Postbus 360, 3700 AJ ZEIST

Biokatalyse in superkritisch kooldioxide, synthese van aromaesters

Enzymatische katalyse biedt voordelen ten opzichte van chemische katalyse, waaronder verhoogde selectiviteit en milde reactieomstandigheden. Beperkingen voor het industriële gebruik van enzymen zijn de hoge kosten en de instabiliteit van het enzym.

Een nieuwe ontwikkeling op dit gebied is het gebruik van enzymen in een watervrij organisch milieu. Als gevolg van het lage watergehalte blijken de enzymen stabiel te zijn. Bovendien is de oplosbaarheid van veel organische componenten hoger, zodat deze enzymatisch kunnen worden omgezet zonder dat een meer-fasen systeem nodig is.

Kooldioxide is geschikt als oplosmiddel voor enzymatische reacties. Bij TNO-CIVO in Zeist is de synthese van aromaesters bestudeerd. Procesomstandigheden als vochtgehalte, substraat-concentratie en temperatuur hebben gelijksoortige effecten op de produktiviteit in zowel heptaan als kooldioxide. Het gebruikte enzym, een commercieel verkrijgbare Lipase, is gedurende verscheidene dagen achtereen stabiel in superkritisch kooldioxide.

Afscheiding van kooldioxide van het produkt is eenvoudig te realiseren door een drukverlaging. Dit kan bij milde temperaturen gebeuren, zodat er geen schade aan temperatuurgevoelige produkten ontstaat. In tegenstelling tot een katalytisch proces dat in een organisch oplosmiddel is uitgevoerd, blijft bij produktie in kooldioxide geen (toxisch) residu in het produkt achter. Daarnaast is het mogelijk in kooldioxide een fractionering van produkten en substraten uit te voeren. Dit betekent dat opwerking van het produkt direct na de reactor mogelijk is.

Voor enzymatische omzettingen is kooldioxide een goed alternatief voor organische oplosmiddelen. Mogelijkheden voor toepassing in de voedingsmiddelen en farmaceutische industrie zijn aanwezig. De belangrijkste voordelen zijn de afwezigheid van toxische resten oplosmiddel en de mogelijkheid van produktfractionering.

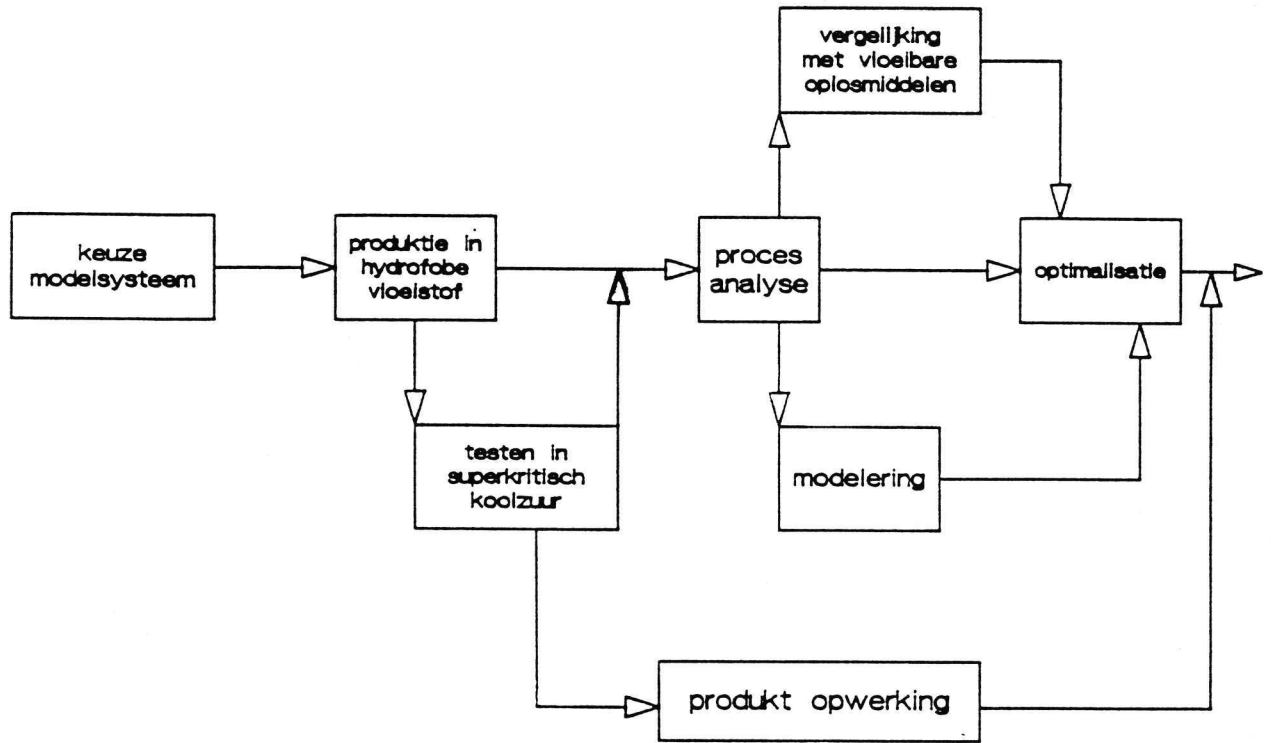
ENZYMATISCHE REACTIES IN ORGANISCHE MEDIA

- * mogelijkheid om hydrofobe componenten om te zetten
- * verbeterde enzym stabiliteit
- * lagere produkt opwerkingskosten
- * geen hydrolyse
- * grotere selectiviteit

reacties in superkritisch kooldioxide

- * geen toxisch oplosmiddel residu
- * mogelijkheid tot fractionering
- * gasvormige substraten zijn bruikbaar

FLOW-DIAGRAM VAN DE ONTWIKKELING VAN EEN PROCES OP LABORATORIUM SCHAAL



ENZYMATISCHE PRODUKTIE VAN AROMAESTERS

ISOAMYL ALKOHOL

ISOAMYLACETAAT

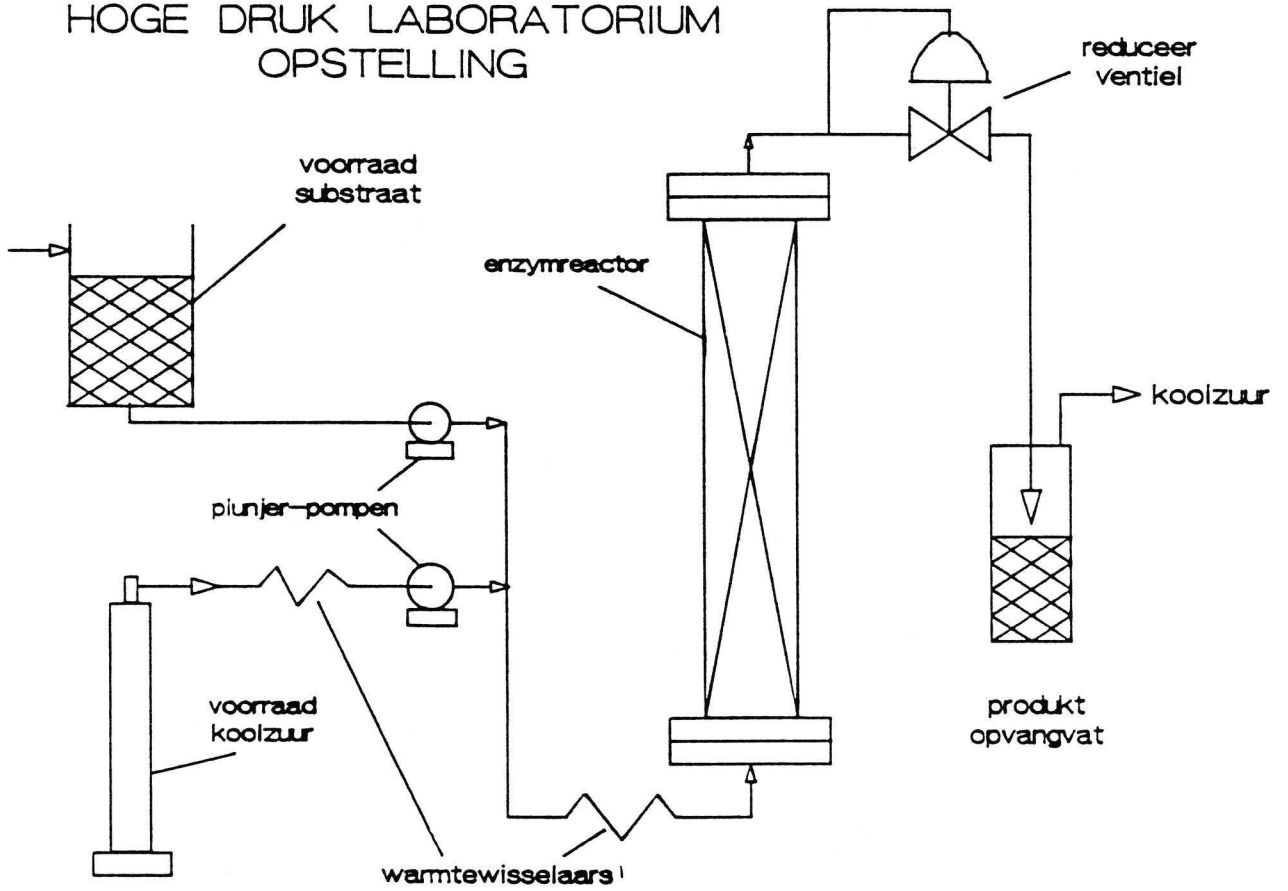
LIPASE



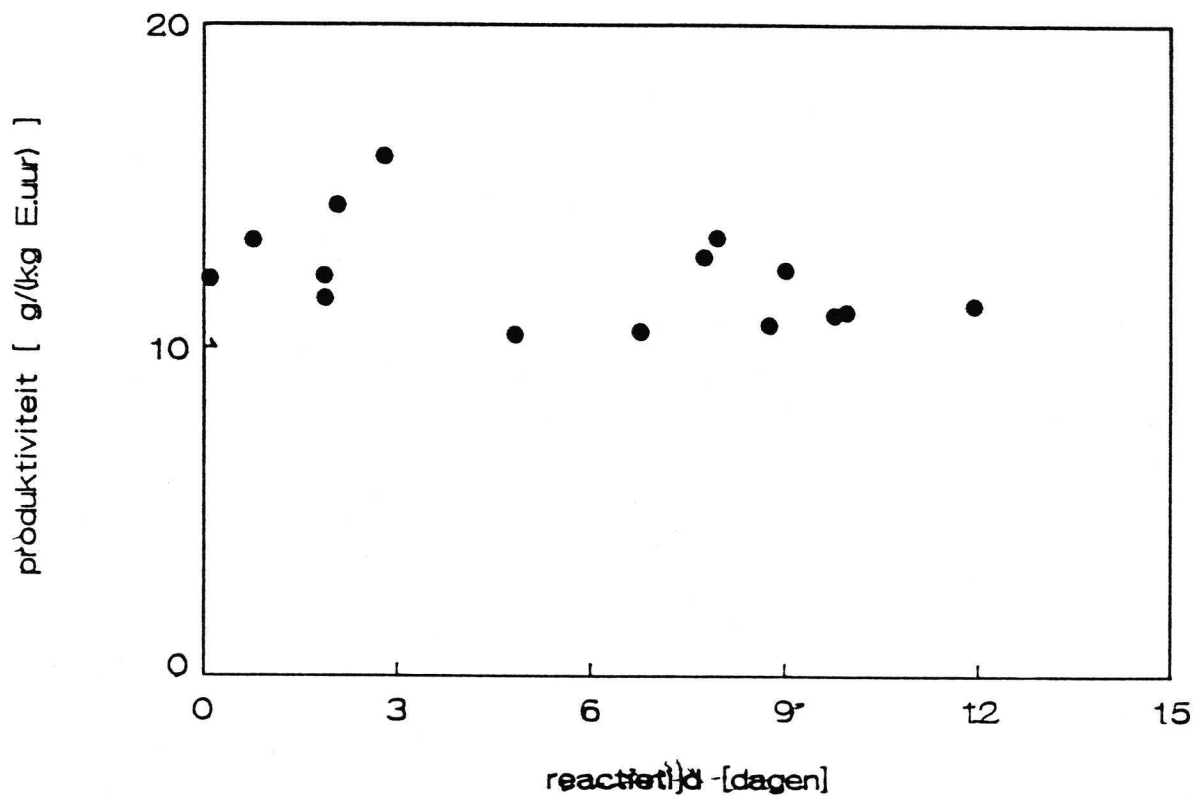
NONYL ALKOHOL

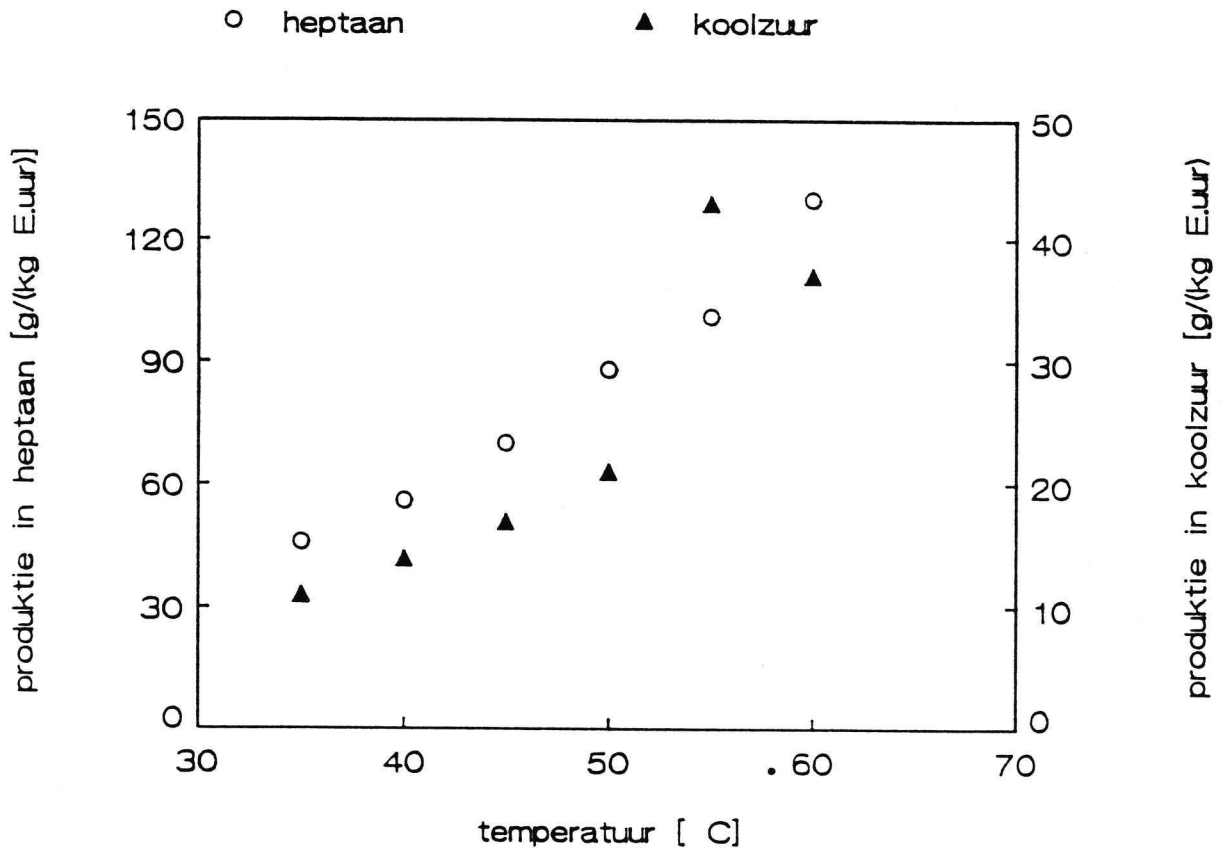
NONYL ACETAAT

HOGE DRUK LABORATORIUM OPSTELLING



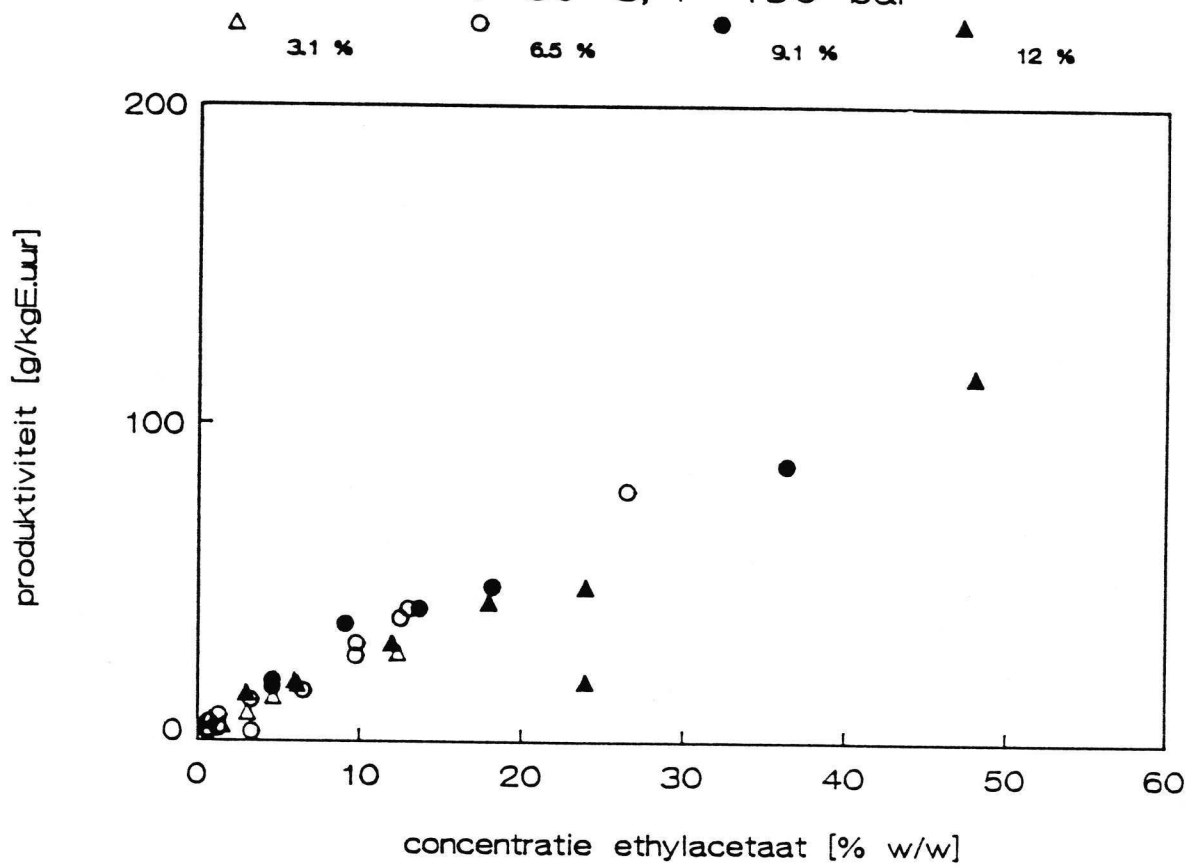
PRODUCTIVITEIT GEDURENDE 12 DAGEN





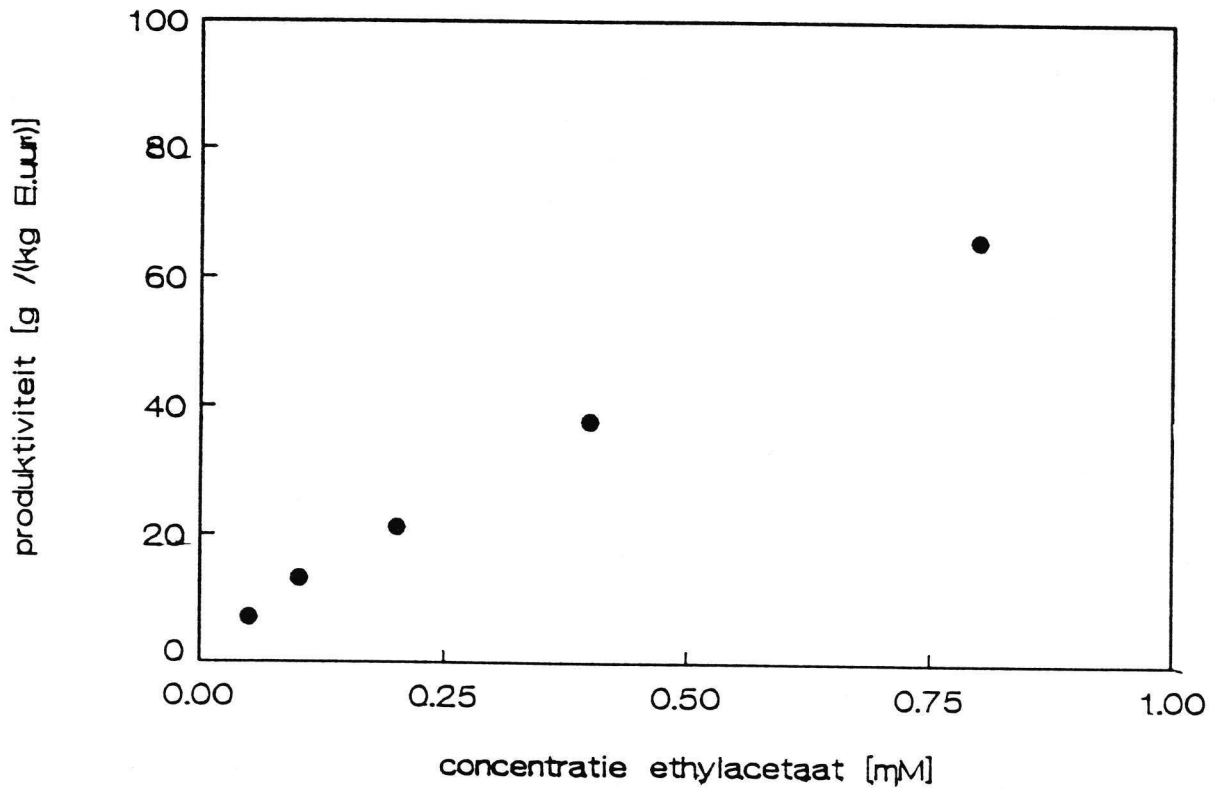
KINETIEKMETING IN KOOLDIOXIDE

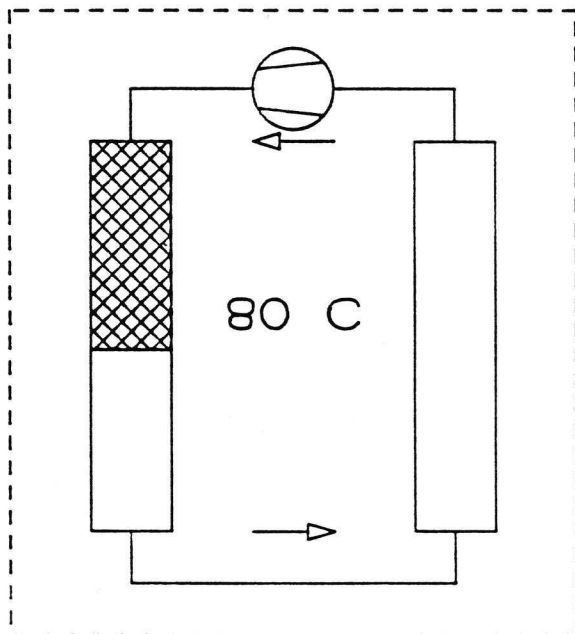
T=60 C, P=190 bar



KINETIEK IN HEPTAAN

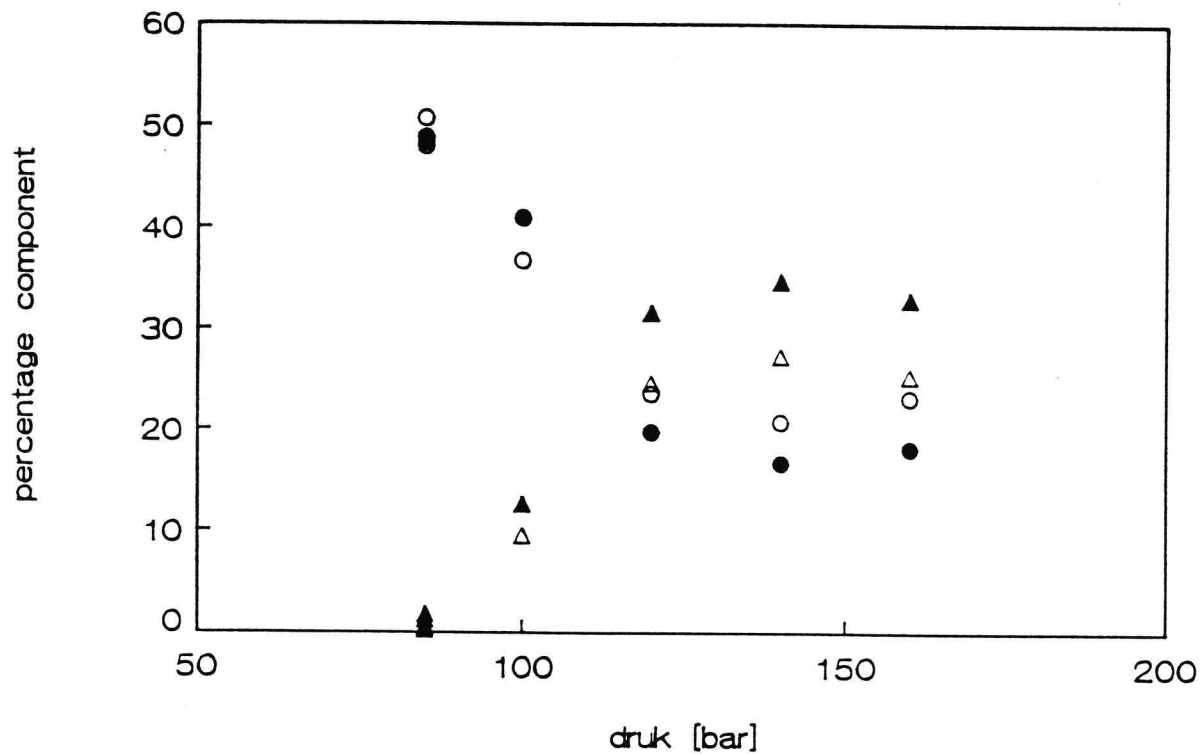
T=60 C, nonanol concentratie 3 M





opwerking reaktiemengsel

● EthAc. ○ EthOH. ▲ NonAc. △ NonOH.



CONCLUSIES

- * EEN COMMERCIEEL VERKRIJGBAAR ENZYM IS ACTIEF EN STABIEL IN SUPERKRITISCH KOOLDIOXIDE
- * SUBSTRATEN EN PRODUCTEN ZIJN OPLOSBAAR IN KOOLDIOXIDE
- * HET ENZYMGEDRAG IS GELIJK IN KOOLDIOXIDE EN HEPTAAN
- * GEEN GIFTIG RESIDU IN PRODUKT NA REACTIE IN KOOLDIOXIDE
- * FRACTIONERING IS MOGELIJK DIRECT NA PRODUCTIE
- * GEEN KOOLWATERSTOFFEN IN HET MILIEU

Hochdruck-Extraktionsanlagen im Industriemass-stab,
L. Huber, UHDE GmbH

Hogedruk-extractie installatie's voor industriële toepassingen

De eerste grote technische installatie voor dit proces werd in de Bondsrepubliek Duitsland voor het cafeïnevrij maken van koffie gebouwd en eind van de 70-er jaren met een capaciteit van ongeveer 30.000 ton koffie per jaar bij de firma Kaffee HAG in bedrijf genomen.

Intussen is deze installatie verder uitgebreid en de capaciteit aanzienlijk vergroot.

In 1981 werd de eerste Pilotinstallatie voor de extractie van hop inbedrijfgesteld.

De tweede echte produktie installatie werd door de firma SKW in Münchsmünster in het jaar 1982 inbedrijfggenomen. Deze installatie werd als een multipurpose-installatie uitgevoerd met een capaciteit , gebaseerd op hop, van zo'n 5.000 ton per jaar.

De installatie werd in eerste instantie voor de extractie van het hoparoma uit hop gebouwd. Momenteel worden echter daarnaast nog verschillende andere produkten, zoals thee, peper en andere specerijen verwerkt.

Inmiddels wordt ook bij de firma BARTH in Wolnzach met twee van deze installaties gewerkt voor de verwerking van hop en thee.

Een volgende installatie werd in het jaar 1988 in bedrijf genomen bij SKW in Münchsmünster. Deze installatie is uitsluitend bedoeld voor het verwijderen van cafeïne uit thee en heeft een capaciteit van minimaal 10.000 ton per jaar.

Een aantal installaties voor de extractie van de meest gevarieerde natuurlijke produkten worden op dit moment gebouwd of zijn in ontwikkeling.

In deze bijdrage worden facetten voor de bouw van dergelijke Hogedruk extractie-installaties op productieschaal besproken speciaal voor wat betreft de uitvoering, investeringen en de uiteindelijke bedrijfskosten.

HD-Extraktionsanlagen im Industriemaßstab

J.-P. Körner und P. Saamer, UHDE GmbH, Werk Hagen

Die erste großtechnische Anlage für diesen Prozeß wurde in der Bundesrepublik Deutschland zur Entkoffeinierung von Kaffee gebaut und Ende der 70er Jahre mit einer Kapazität von ca. 30.000 t/Jahr bei der Firma Kaffee HAG in Betrieb genommen.

Inzwischen wurde diese Anlage erweitert und die Kapazität nochmals vergrößert.

1981 wurde dann die erste Hopfenextraktionsversuchsanlage angefahren.

Die zweite großtechnische Anlage wurde von der Firma SKW in Münchsmünster im Jahre 1982 in Betrieb genommen. Diese Anlage wurde als Vielzweckanlage konzipiert mit einer Kapazität von 5.000 t/Jahr bezogen auf Hopfen.

Die Anlage wurde in erster Linie für die Extraktion von Hopfenaroma aus Hopfen gebaut. Heute werden jedoch zusätzlich verschiedene andere Produkte wie Tee, Pfeffer und andere Gewürze verarbeitet.

Inzwischen werden bei der Firma BARTE in Wolnzach zwei weitere Anlagen für die Verarbeitung von Hopfen und Tee betrieben.

Eine weitere großtechnische Anlage wurde im Jahre 1988 von der Firma SKW in Münchsmünster in Betrieb genommen. Diese Anlage dient ausschließlich zur Entkoffeinierung von Tee und hat eine Kapazität von mind. 10.000 t/Jahr.

Weitere Anlagen für die Extraktion der verschiedensten Naturstoffe sind im Bau oder in der Planung.

Anhand Abb. 1 soll das Verfahren kurz erläutert werden:

Ein typisches Schema besteht aus einer Trenn- oder Extraktionsstufe mit oder ohne Rücklauf, einer Abscheidestufe zur Abtrennung des gewünschten Extraktes, einer Druck- und/oder Temperaturänderung und einer Umwälzpumpe bzw. einem Kompressor für Kreislauffahrweise.

Darunter sind aufgetragen die Betriebspunkte im Druck/Temperatur-Diagramm mit den jeweiligen Dampfdruckkurven und den Phasengrenzlinien für binäre Mischungen.

Prozeßauslegung

Mit der Einführung der HD-Extraktion in die insutrielle Produktionspraxis erweitert der Betreiber einer solchen Anlage seine Verfahrenspalette, kann neuartige Produkte oder bekannte Produkte mit überlegenen Eigenschaften herstellen und verbessert damit seine Marktposition.

Untersuchungen mit Laboranlagen

Zur Aussage über die Löslichkeit der gewünschten Substanz in der Gasphase steht die Frage, ob eine rein thermodynamische Berechnung ausreichend ist, oder ob zur Abstützung der Theorie Laborversuche notwendig sind.

Ist dies der Fall, werden die Prozeßparameter wie Druck, Temperatur, eventuell notwendige Schleppmittelzusätze etc. in Versuchen in Laboranlagen bestimmt.

Erste Untersuchungen sollen zeigen, ob das betreffende Produkt ausreichend getrennt werden kann. Für solche Versuche stehen Anlagen beim Hersteller von Laboranlagen bereit. Außerdem liegen dort Erfahrungen vor, die es ermöglichen, schon nach wenigen Versuchen qualitative Aussagen bei anderen Prozeßparametern zu machen. Anhand solcher Ergebnisse wird entschieden, ob das Produkt weiter untersucht werden soll.

Ist dies der Fall, werden weitergehende Untersuchungen in der Regel vom Betreiber im eigenen Hause durchgeführt, da dort produktspezifische Kenntnisse und die notwendige Analytik zur Untersuchung der Produkte vorhanden ist.

Die für obengenannte Versuche benötigte Laboranlage wird in Abstimmung mit dem Hersteller und dem Betreiber bereits so gebaut, daß besondere Produkteigenschaften berücksichtigt werden können. Mit einer solchen Anlage werden dann Löslichkeitsdaten, Methodik des Lösungsmiteleinsatzes, dessen Rückgewinnung und Prozeß- und Zustandsgrößen ermittelt.

Patente und Lizenzen

Vorausgesetzt, die Ergebnisse aus der Laboranlage rechtfertigen die kommerzielle Verwertung des Verfahrens, so wird das Unternehmen versuchen, die erzielten Ergebnisse soweit als möglich patentrechtlich zu schützen.

Sind jedoch zusätzliche Schutzrechte von Dritten zu beachten, so wird man bereits zu diesem Zeitpunkt in Zusammenarbeit mit dem Anlagenbauer aktiv den Erwerb dieser Rechte auf Lizenzbasis betreiben.

Erst damit sind die Voraussetzungen für die gewerbliche Nutzung von geschützten Prozessen in einer später zu bauenden Produktionsanlage gegeben.

Vorplanung und Studien

Damit eine Entscheidung über die Einführung des neuen Produktionsverfahrens von interessierten Unternehmen getroffen werden kann, muß der marktorientierten Erlösseite des Produktes die prozeßspezifische Kostenseite gegenübergestellt werden.

Hierfür kann der Hersteller solcher Anlagen Angaben über Investitions- und Betriebskosten erarbeiten, wobei die Ergebnisse der Laboranlage mitberücksichtigt werden.

Wird aus diesen Voruntersuchungen erkenntlich, daß bei der Konstruktion der Produktionsanlage neuartige Lösungswege beschritten werden müssen, ist es zweckmäßig, daß der interessierte Betreiber den Anlagenbauer mit der Vorplanung und Konstruktionsausarbeitung von Einzelheiten für die Produktionsanlage beauftragt.

Die Ergebnisse solcher Überlegungen legt der Anlagenplaner in Form einer Studie vor, wobei unter Umständen zusätzliche Untersuchungen als notwendig herausgestellt werden, um die Ergebnisse der Studie abzusichern.

Bei Beschreitung obengenannten Weges können aufgrund der beim Anlagenbauer vorhandenen Erfahrungen Fehlentscheidungen vermieden werden.

Prozeß-Erprobung mit Pilotanlagen

Theoretische Überlegungen und Ergebnisse aus Laboranlagen können praktische Erfahrungen beim Betrieb von Anlagen nicht ersetzen. Zur Bestätigung und Absicherung gewählter Annahmen und Scale up-Faktoren ist der Betrieb von Pilotanlagen zweckmäßig.

Mit einer solchen Anlage können Schwachstellen im Prozeß, Zweckmäßigkeit von Einzelausrüstungen, richtige Wahl von Werkstoffen, Zuverlässigkeit einzelner Aggregate und ähnliches überprüft werden. Beschränkte Mengen des Produktes können hergestellt werden und auf Testmärkten erprobt werden. Die erzielten Ergebnisse und notwendig werdende Änderungen können bei der Planung der Produktionsanlage bereits berücksichtigt werden.

Bild 2 zeigt eine solche Pilotanlage.

Die Anlage hat 3 Extraktoren mit Inhalten von jeweils 5 l und ermöglicht Gegenstrombetrieb.

Durch schaltungstechnische Maßnahmen kann der dritte Extraktor auch als zusätzlicher Abscheider betrieben werden und ermöglicht damit selektive Abscheidung.

Planung der Produktionsanlage

Aufgrund der Verschiedenartigkeit der mit dem neuen Verfahren zu extrahierenden Produkte können Produktionsanlagen unterschiedliche Größen haben.

So können für die Extraktion von sehr hochwertigen Produkten der pharmazeutischen Industrie Anlagen mit Extraktorgrößen von 50 l bereits als Produktionsanlagen betrachtet werden, während solche Extraktoren bei der Extraktion von Koffein aus Tee sicherlich mehrere Kubikmeter groß sein werden.

Unter Verwendung der bei der Auftragserteilung für die Produktionsanlage vorliegenden Arbeitsergebnisse wird die Anlage geplant.

Diese Daten sind Grundlage für die Spezifikationen und Datenblätter der Einzelausrüstungen wie Behälter, Wärmeaustauscher, Kompressoren, Pumpen, usw.

Die Einzelausrüstungen werden nach diesen Spezifikationen hergestellt.

Im Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild wird die Rohrleitungsschaltung und die Prozeß-Bedienung festgelegt.

Mit diesen Unterlagen wird dann die Aufstellungsplanung und die Detailplanung der Rohrleitungen, der Elektrotechnik und der Meß- und Regelungstechnik eingeleitet.

Nach Abschluß der Ingenieur-Planung wird die Fertigung aller Ausrüstungen eingeleitet.

Die für die Montage und die Dokumentation der Anlage erforderlichen Zeichnungen und Schaltpläne werden von den Ingenieur-Planern zeitlich parallel zur Fertigung der Ausrüstung erarbeitet und treffen zusammen mit dieser auf der Baustelle ein.

Anforderungen an Produktionsanlagen für den Betrieb mit überkritischen Gasen

Die Anwendung von hohem Druck für die verschiedensten, industriellen Prozesse ist seit Jahrzehnten üblich.

Bei diesen HD-Prozessen handelt es sich jedoch in der Regel um kontinuierlich ablaufende Prozesse und die eigentlichen Prozeßmedien liegen in flüssiger oder gasförmiger Form vor.

Der Materialtransport innerhalb der Anlage kann damit durch Pumpen oder Kompressoren bewerkstelligt werden.

Bei Extraktionsprozessen mit fluiden Gasen werden häufig Produkte extrahiert, die in fester bzw. stückiger Form vorliegen. Unter hohem Druck gestaltet sich das kontinuierliche Ein- und Ausschleusen des Materials in die Anlage schwierig.

Da Hochdruckschleusen für solche Drücke nicht existieren, muß das zu extrahierende Produkt im drucklosen Behälterzustand in die

Extraktoren eingebracht und nach durchgeführter Extraktion wieder ausgetragen werden. Damit ist die Aufgabenstellung an den Anlagenbauer eine völlig neue und bisher in der Industrie wenig verlangte, und zwar der Bau einer HD-Anlage, in die das Produkt bei geringstem Energieverlust ein- und ausgetragen werden kann, und die eine quasikontinuierliche Fahrweise ermöglicht.

Durch den Einsatz von mehreren Druckbehältern in der Extraktionsstufe und Abscheidestufe kann der Extraktionsprozeß quasikontinuierlich durchgeführt werden.

Eine sinnvolle Zusammenschaltung der Behälter zu einer Druckkaskade ermöglicht optimale Ausnutzung der vorhandenen Energien und nur geringe Verluste.

Die zur Kompression benötigten Kompressoren und Pumpen können damit so dimensioniert werden, daß nur Druckverluste innerhalb des Prozesses ausgeglichen werden müssen, bzw. der Druck von der letzten Ausgleichsstufe auf Extraktionsdruck erhöht werden muß.

Bild 3 zeigt das Prinzip einer Kaskadenschaltung einer Mehrbehälteranlage.

Bei Anlagen mit weniger Extraktoren und ohne Kaskadenschaltung ist der Energiebedarf höher, da der aus dem Prozeß zum Entleeren und Wiederbefüllen abgekoppelte Behälter wieder auf Extraktionsdruck angehoben werden muß, bevor er am Prozeß erneut teilnehmen kann.

Zusätzliche Energie wird benötigt, wenn die gewünschte Abscheidung des Extraktes durch Druckabsenkung erreicht wird.

Aus diesem Grunde bemüht man sich, bei Großanlagen die Abtrennung bei Druckkonstanz durch Temperaturänderung oder mit Hilfe von Wasserwäschen, Adsorption an Aktivkohle o. ä. zu erreichen.

Zur Regeneration, z. B. der Aktivkohle, sind aber auch bei dieser Fahrweise Druckabsenkungen notwendig.

Druckausgleichsprozesse, Druckabsenkungen, An- und Abkoppeln von Behältern an den Prozeß werden durch eine sinnvolle Anordnung von Ringleitungen und Ventilen ermöglicht.

Der Einsatz von Mikroprozessoren erlaubt einfache Automatisierung und ermöglicht schnelle Neuprogrammierung, wenn dies aus verfahrenstechnischen Gründen verlangt wird.

Ebenso kann bei Störungen einzelner Behälter die Anlage weiterbetrieben werden, da der entsprechende Behälter umgangen werden kann.

Obwohl allgemein in der Literatur angegeben wird, daß für die Auslegung und den Bau von Extraktionsanlagen wenig Daten vorhanden sind, kann gesagt werden, daß alle notwendigen Anlagenteile für Extraktionsanlagen konstruktiv durchdacht wurden. Ein technisches Risiko im Bau der einzelnen Anlagenkomponenten und deren Zusammenspiel in einer Anlage kann also nicht gesehen werden.

Im folgenden einige Beispiele für bereits gebaute Anlagenkomponenten:

Bild 4 zeigt eine Batterie von Multitube HD-Wärmetauschern mit einer Austauschfläche von 250 m² für einen CO₂-Durchsatz von 70.000 kg/h. Dieser Type WT eignet sich aus folgenden Gründen besonders für den Einsatz in HD-Extraktionsanlagen:

- 1) Die kompakte Bauweise ermöglicht bei den vorhandenen Betriebsdrücken wirtschaftliche Problemlösungen.
- 2) Ihre Konstruktion mit zwei unabhängigen Rohrböden erlaubt problemlosen Wärmeaustausch zwischen Medien mit stark unterschiedlichen Temperaturen.
- 3) Der Verschluß der Druckräume erfolgt durch getrennt wirkende Dichtungen, die das Vermischen der Produkte auch bei evtl. Beschädigung einer Abdichtung ausschließen.
- 4) Leichte Demontage ermöglicht die Reinigung des Innenbündels. Dies ist besonders bei Extrakten, die zu Ablagerungen neigen, erforderlich.
- 5) Der Wärmeaustausch ist in reinem Gleich- oder Gegenstrom möglich.

Kernstück der Anlage sind die HD-Extraktoren.

HD-Extraktionsanlagen sind wie vorher erwähnt mit mindestens einem, in den meisten Fällen jedoch mit mehreren Extraktoren versehen, die es ermöglichen, den Batch-Prozeß soweit als möglich kontinuierlich zu betreiben.

Bild 5 zeigt einen Extraktor mit einem Inhalt von 6,5 cbm in der Montage.

Bild 6 zeigt den zugehörigen Behälterdeckel mit O-Ringabdichtung mit geöffnetem Schnellverschlußdeckel.

Unter den vielen Problemen bei der Auslegung und Konstruktion eines Extraktors für den Betrieb mit überkritischen Gasen mögen hier einige Hauptpunkte genannt werden. Die Ermüdung des Materials im niederfrequenten Bereich ist das Hauptkriterium bei der Auslegung solcher Apparate, da die meisten Behälter aufgrund der eingesetzten Produkte im diskontinuierlichen Betrieb arbeiten.

Fast ebenso wichtig ist die Vermeidung von Spannungsrißkorrosion, denn Extrakte und Aromen haben in ihrer konzentrierten Form ein erhebliches korrosives Potential, besonders wenn sie zusammen mit Lösungsmitteln anfallen.

Beachtung muß auch der Auslegung und Konstruktion der Druckbehälterdeckel aus Prozeßgründen gewidmet werden. Während bei konventionellen Reaktoren oder Autoklaven auch Metaldichtungen verwendet werden oder sogar wünschenswert sind, kann diese Art von Dichtungen in einem diskontinuierlich betriebenen Behälter für die Extraktion nicht eingesetzt werden. Die Gründe hierfür sind folgende:

- a) Die meisten SCGE (Supercritical Gas Extraction)-Reaktoren müssen glatte Enden haben, um das Beschicken und Entleeren zu vereinfachen. Die eigentliche Abdichtung muß daher an der Hauptbohrung vorgenommen werden.
- b) Der Deckelverschluß muß so konstruiert werden, daß das Öffnen und Schließen leicht automatisiert werden kann und eine schnelle Öffnung ermöglicht wird.

Die Konstruktion des im Bild 7 gezeigten HD-Behälters erfüllt diese Forderungen. Der Reaktorbehälter ist ein glatter, geschmiedeter Zylinder mit angeschmiedeten Verstärkungen an beiden Enden. Die oberen und unteren Deckel sind in ihren Hauptabmessungen gleich. Eine Weichdichtung ist in ihnen integriert. Eine externe Vorspannung dieser Dichtungstypen ist nicht notwendig, da sie sich selbstständig vorspannt. Bei der Druckaufgabe werden der untere und obere Deckel durch eine Klammer, die in einem Rücksprung im Gefäß gehalten wird, in Position gehalten. Zum Öffnen der Deckel wird die Klammer, die in der Mitte getrennt ist, aufgeklappt und ermöglicht so das Ausfahren der Deckel. Die Ausdrehungen in der Klammer sind so gestaltet, daß im drucklosen Zustand des Behälters kein Kontakt zwischen Klammer und Deckel besteht, so daß die Klammern leicht geöffnet werden können. Wird der Reaktor unter Druck gesetzt, verschieben sich die Deckel, und es kommt zu einem Kontakt mit den Klammerhälften. Durch ein einfaches hydraulisches Folgesystem lassen sich die Verschlussklammern radial verfahren und erlauben damit, daß der Deckel aus dem Gefäß herausgezogen bzw. in das Gefäß axial eingefahren werden kann. Sowohl der obere als auch der untere Deckel können anschließend seitlich verfahren werden, um das Beladen bzw. das Entleeren oder das Reinigen des Behälters zu ermöglichen.

Meß- und Regeltechnik

Die Instrumentierung der Anlagen kann in der Regel in konventioneller Meß- und Regeltechnik erfolgen. Soll die Beschickung der Extraktoren jedoch automatisiert werden, bedient man sich programmierbarer Steuerungen.

Moderne Mikroprozessoren-Technik ermöglicht schnelles Eingreifen in den Prozeßablauf, und Verfahrensablaufänderungen können problemlos berücksichtigt werden.

Bei Einsatz dieser Technik kann die gesamte Prozeßabwicklung durch ein Interlock-System überwacht und gesteuert werden.

Bild 9 zeigt die Meßwarte einer HD-Anlage mit Kaskadenschaltung, die mit Mikroprozessoren-Technik ausgerüstet ist.

Montage und Inbetriebnahme

In der Regel erfolgt die Montage und Inbetriebnahme der Anlage unter Aufsicht der Spezialisten des Anlagenbauers.

Die Montage kann zum Teil mit Kundenpersonal oder Fremdfirmen, die im jeweiligen Lieferland ansässig sind, durchgeführt werden.

Beim Bau von Anlagen im Ausland ist es zweckmäßig, daß der Anlagenbauer in diesem Land durch örtliche Vertretungen repräsentiert wird. Dies ermöglicht eine leichtere Abwicklung der Montage.

Zusammenfassung

Der Bau von Hochdruckextraktionsanlagen im Produktionsmaßstab stellt Anforderungen an den Anlagenbauer, die über den Rahmen der Kenntnisse für den Bau von bisher bekannten HD-Anlagen hinausgehen.

Es liegen jedoch bei Spezialisten genügend Erfahrungen vor, die den Bau solcher Anlagen ermöglichen.

Die Verschiedenartig der zu extrahierenden Produkte erfordert jedoch in vielen Fällen die Ermittlung der Prozeßdaten in Voruntersuchungen, bevor Großanlagen geplant werden können.

Literaturhinweise

- Vortrag anlässlich der DGF-Tagung 26.-29.9.83 in Hannover von Dr.-Ing. Hartmut Hederer
"Die Anwendung der Hochdruckextraktion zur Trennung von Naturstoffen"
- Artikel "Applications and prospects for supercritical extraction" von Dr. D.H. Logsdail in "Process Engineering", Sept. 1983
- Sonderdruck aus Verfahrenstechnik, Heft 5/1982,
"Neue Anforderungen an Apparate und Geräte der Hochdruck-technik unter Berücksichtigung der überkritischen Hochdruckextraktion" von Dipl.-Ing. J.P. Körner

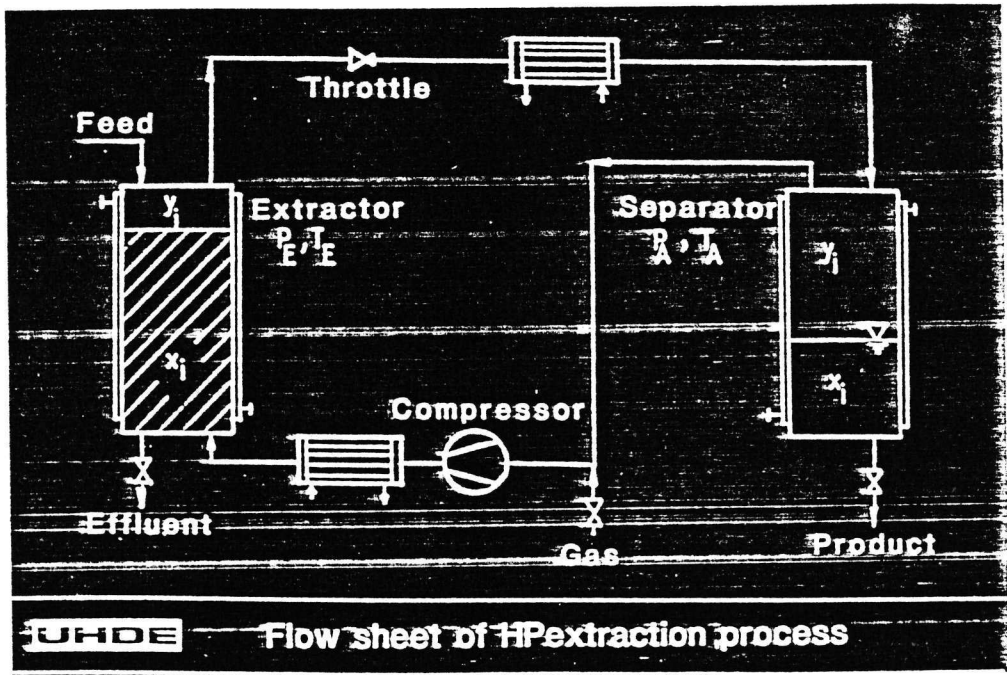
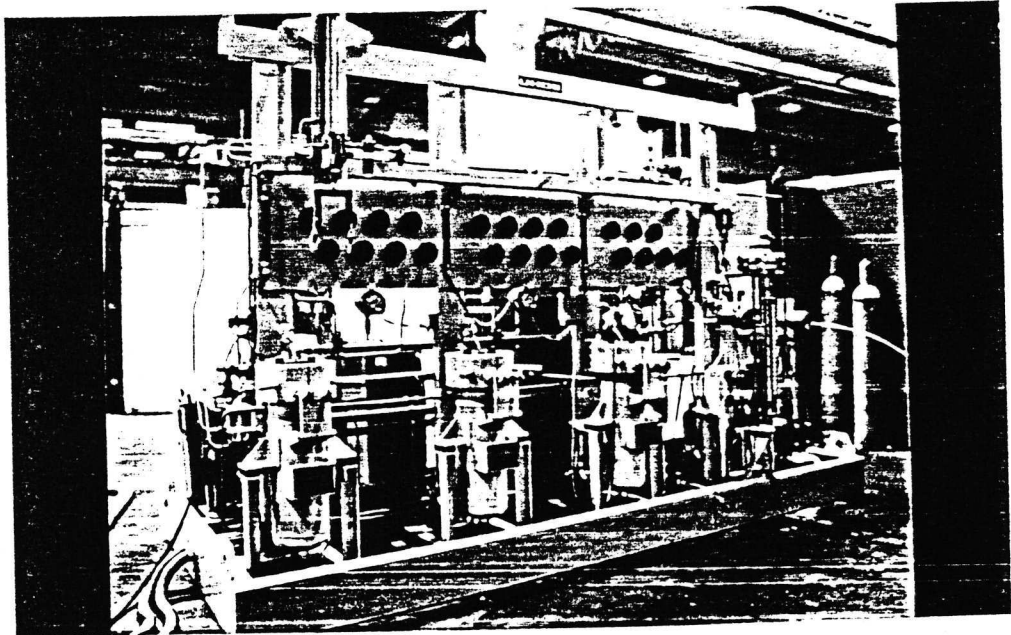


Bild 1



UHDE

Extraktionsanlage

Bild 2

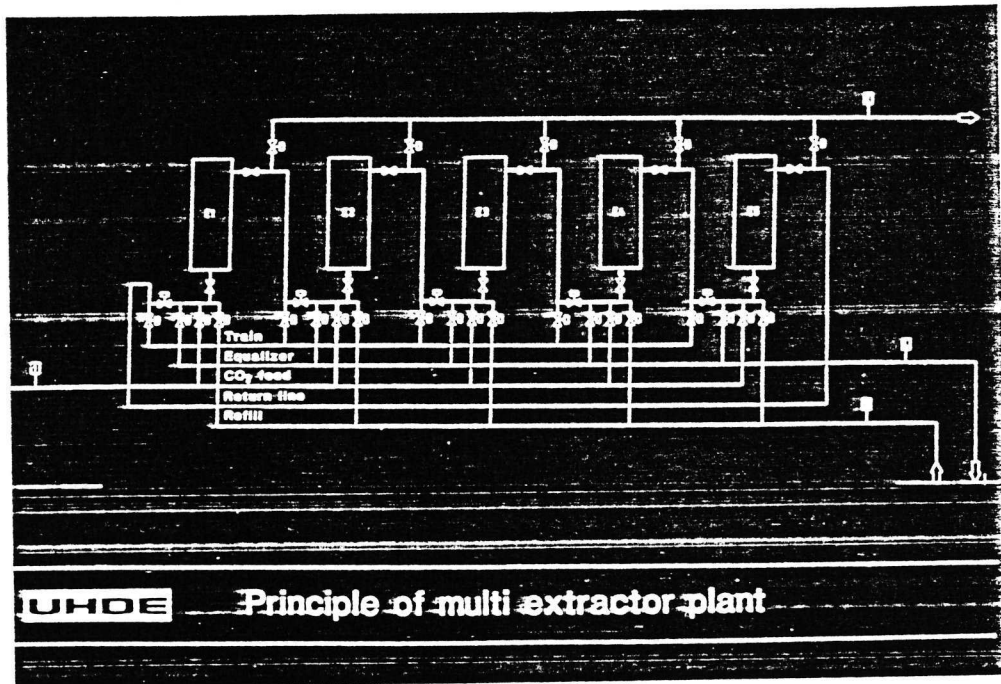


Bild 3

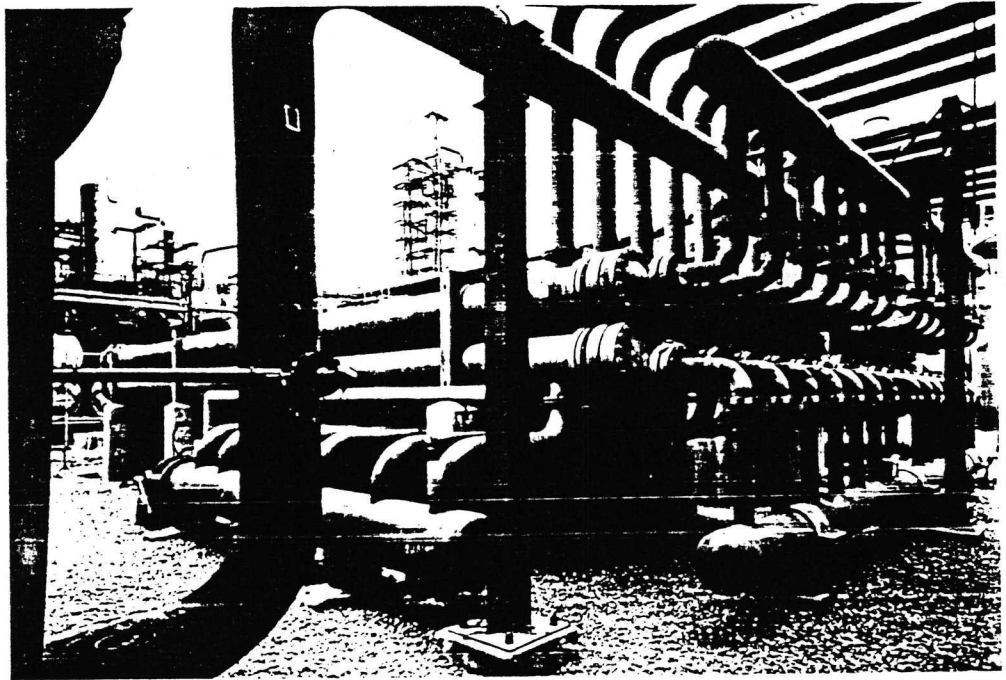


Bild 4

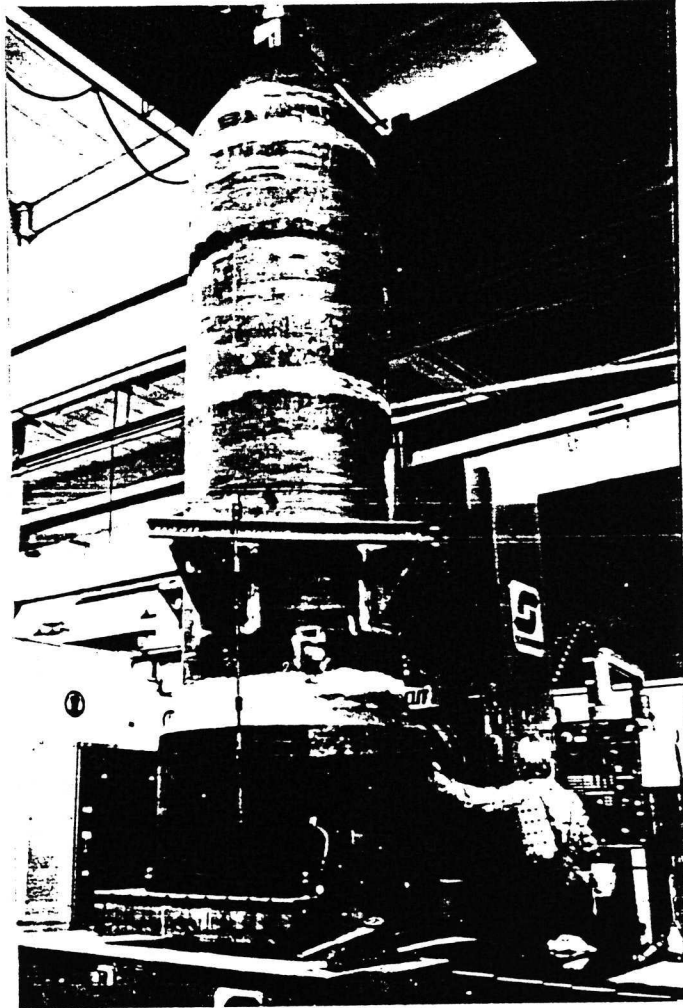


Bild 5

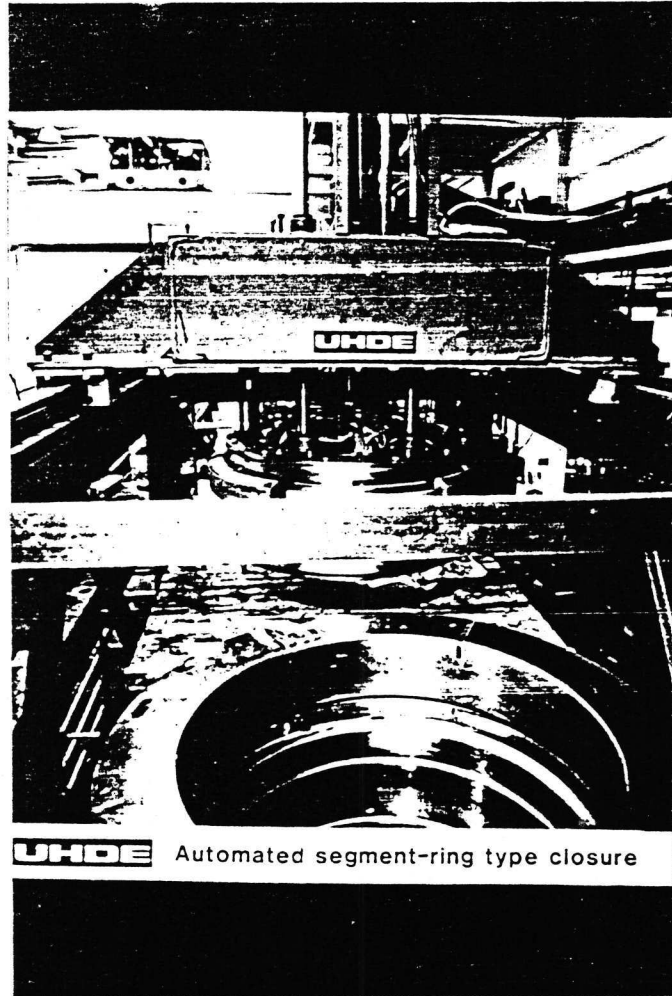
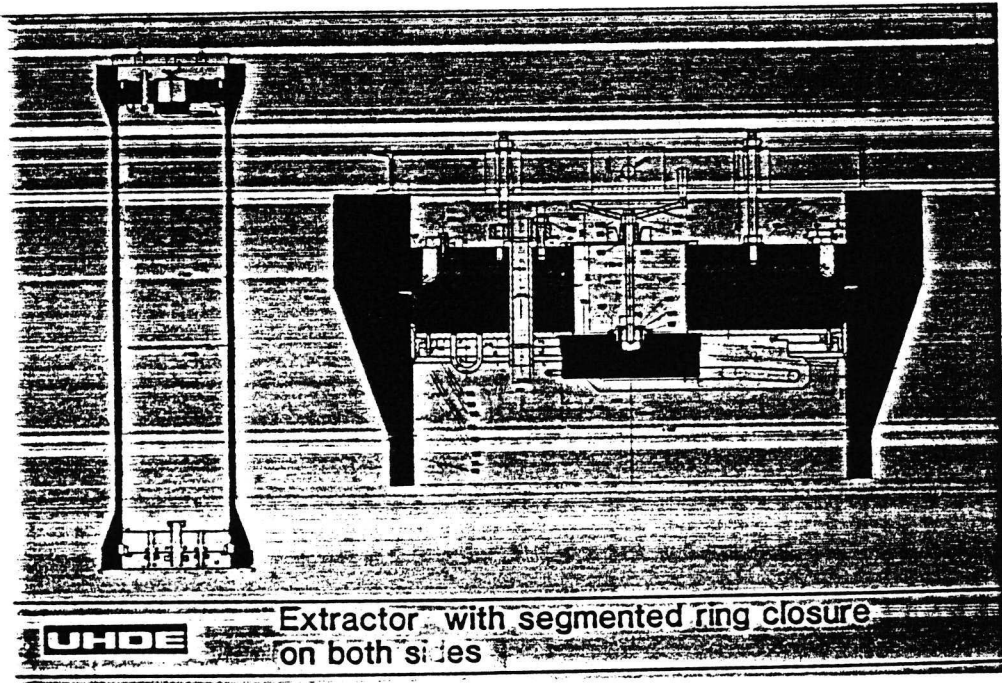


Bild 6



UHDE

Extractor with segmented ring closure
on both sides

Bild 7

INDUSTRIËLE AUTOMATISERING

met standaard hardware en software

L.J. van Eijk

Stork Centraal Research- en Ontwikkelingslaboratorium Nieuw-Vennep

STORK

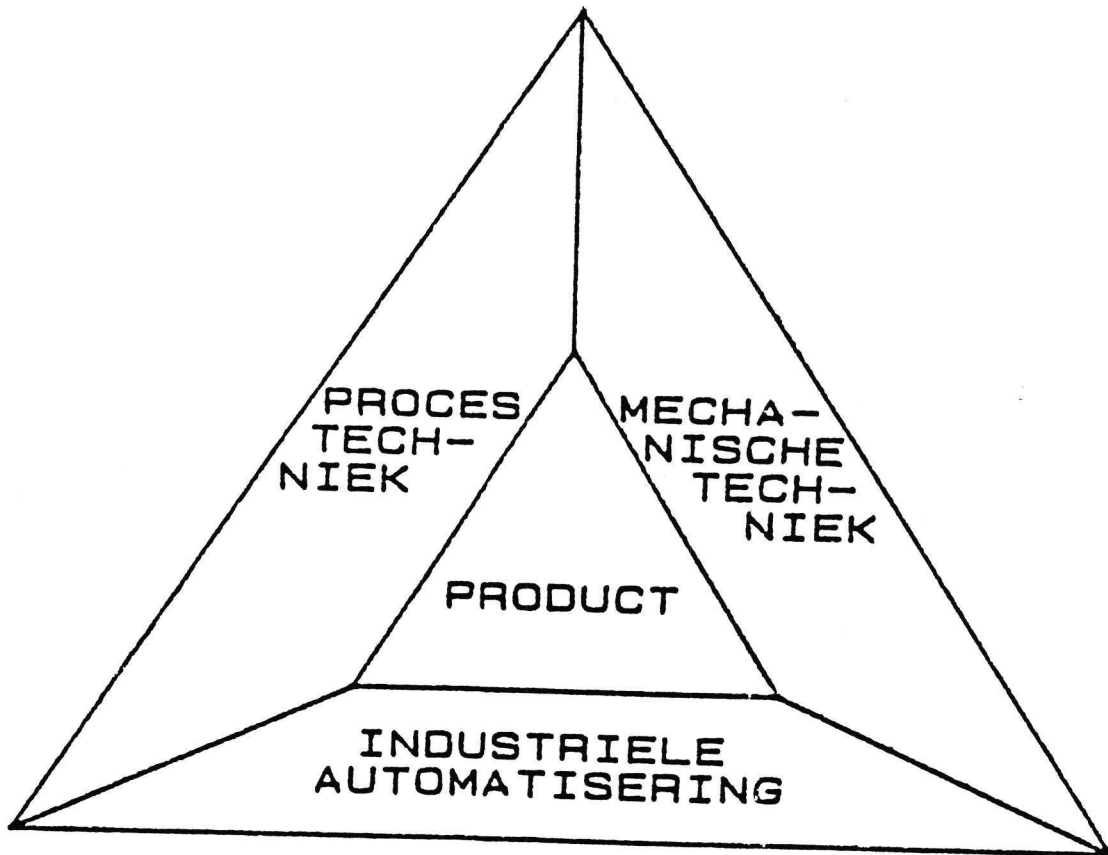
Lezing: "Superkritische Fluid Processing" dd. 13 september 1989 CIVO/TNO

Samenvatting van het onderdeel "Industriële Automatisering" door L.J.van Eijk, werkzaam bij Stork R&D Centre te Nieuw-Vennep.

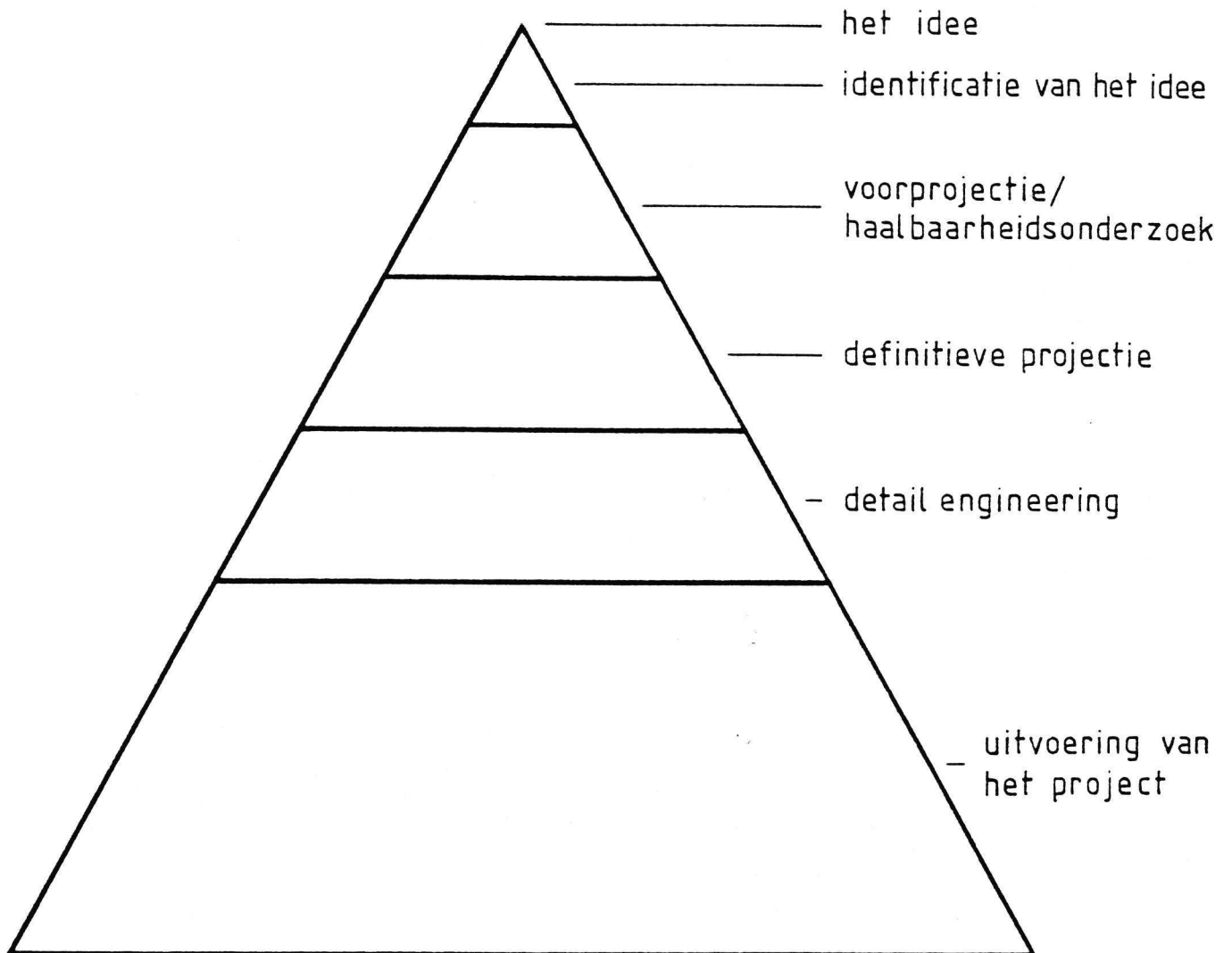
- Integrale automatisering met gebruik van standaard hardware en realtime systeem software kan een belangrijke bijdrage leveren om tot performance verbetering te komen.
- Realtime multi tasking Executive R.M.X. is uitermate geschikt voor proces automatisering.
De modulaire structuur maakt complexe besturingszaken doorzichtig en verlaagt de softwarekosten.
- Distributed Control biedt meer flexibiliteit en reduceert engineering en installatie kosten. Bovendien is een dergelijk systeem onderhoudsvriendelijk.
- Impressie procesbesturing pilot plant "Superkritische extractie".

INTEGRALE

PRODUCT INNOVATIE



FASEN VAN EEN PROJECT



STORK

S M A R T

P R O D U C T

D E S I G N

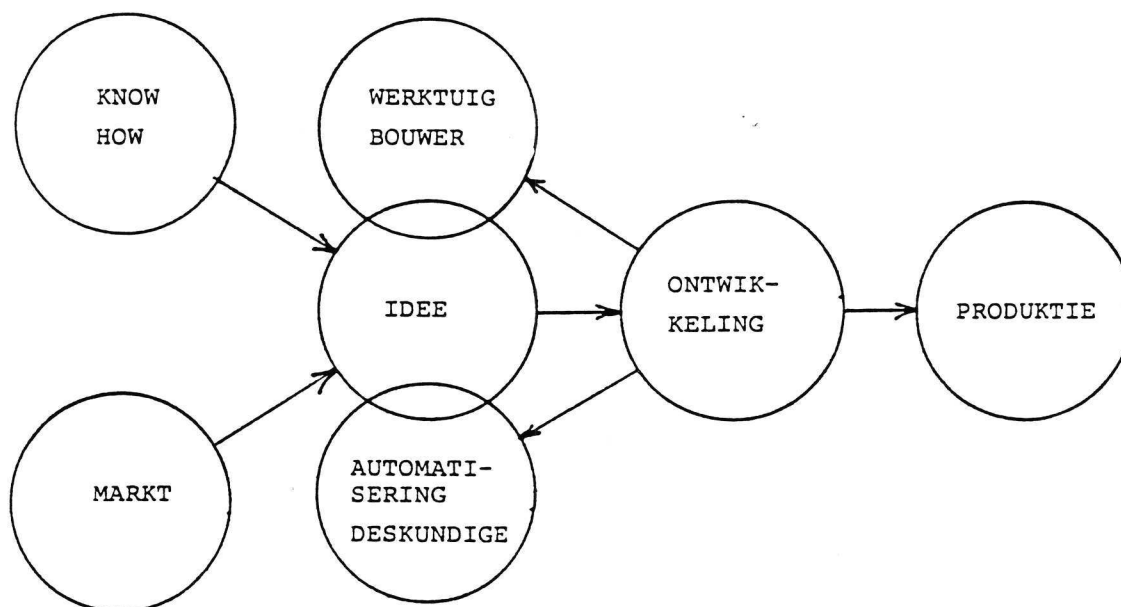
S = STANDAARD COMPONENTEN

M = MARKT GERICHT ONTWERPEN

A = AFSTEMMEN IS CONTINU PROCES I.V.M. KORTE LEVENSCYCLUS

R = RATIONEEL PRODUCEREN

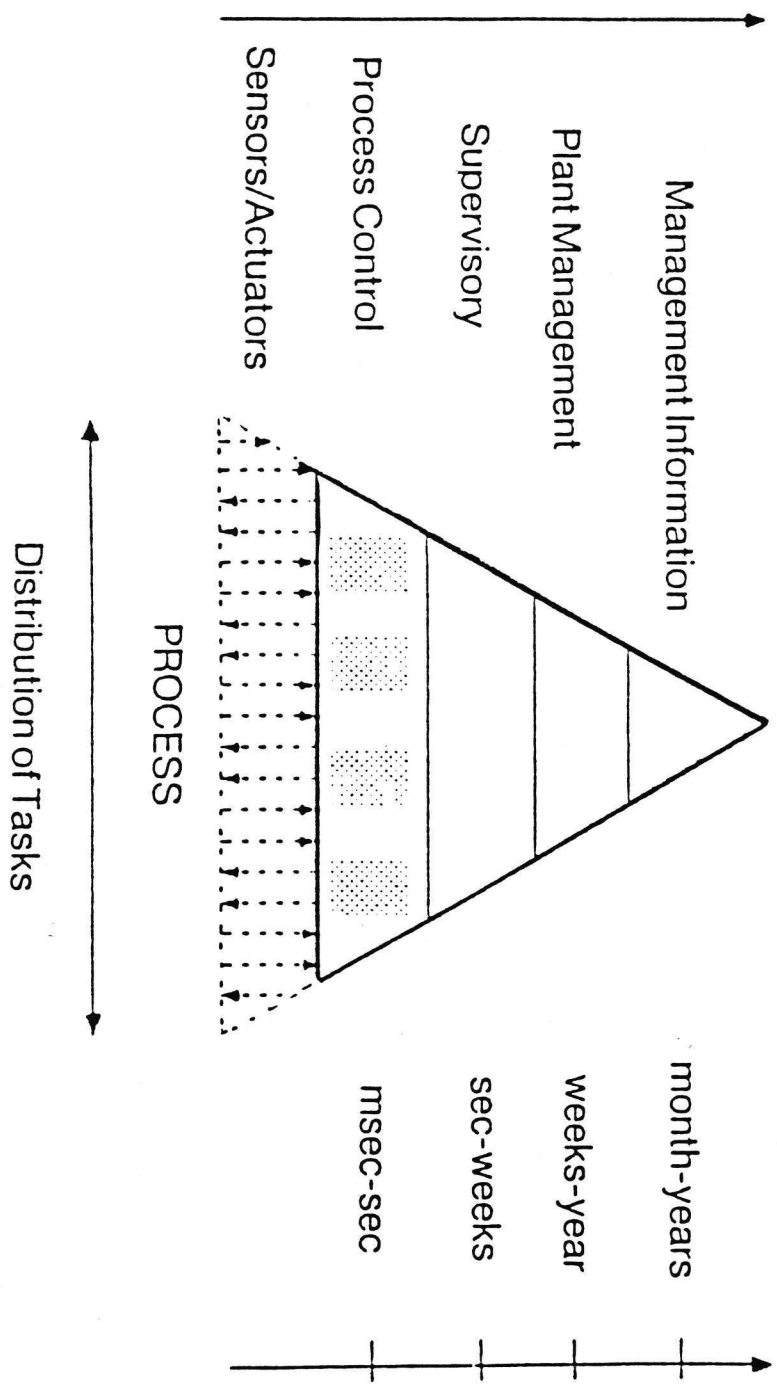
T = TENTOONSTELLING VAN KNOW HOW



Automation organization

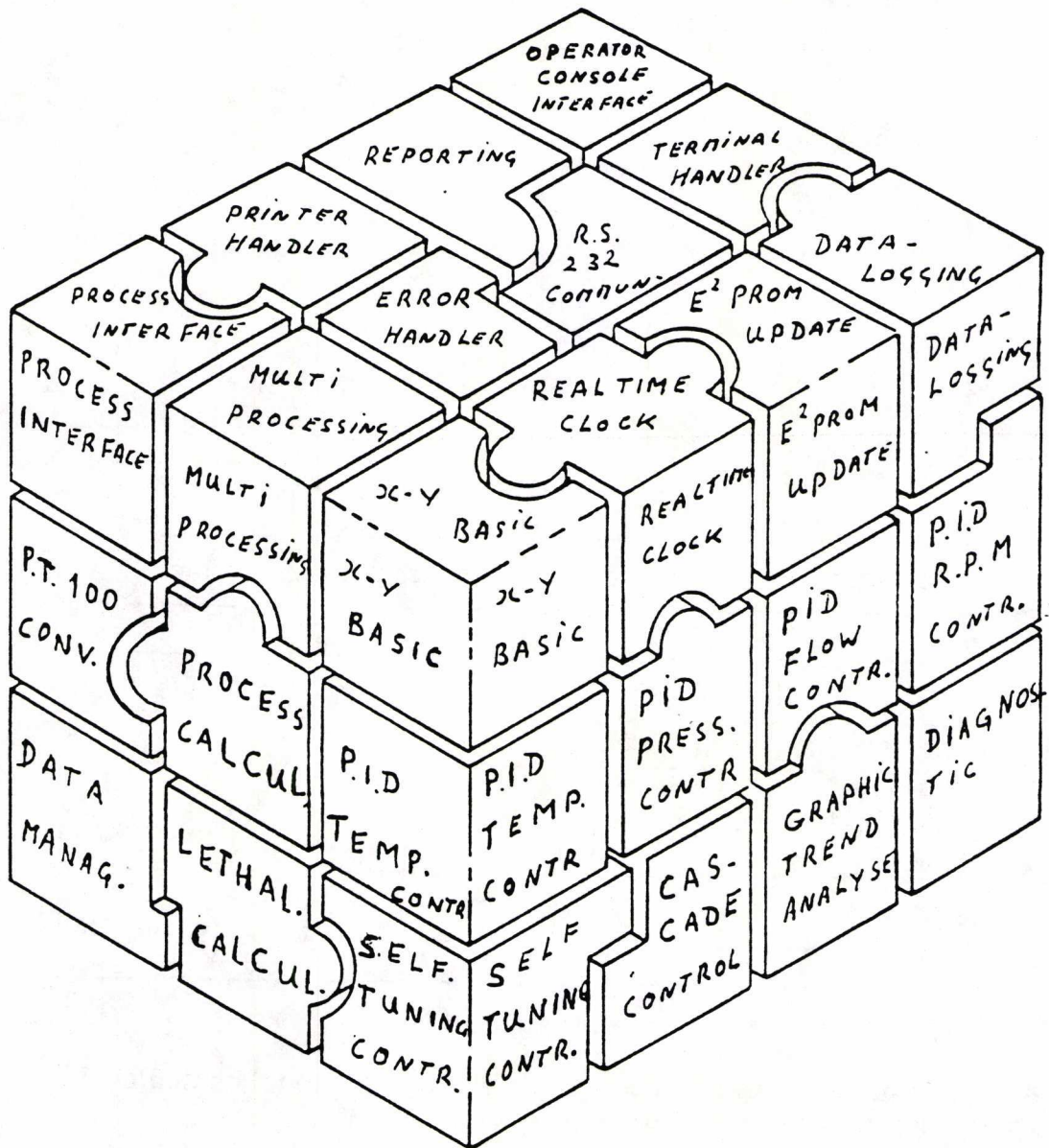
HIERARCHY OF TASKS

TIME SPAN OF CONTROL

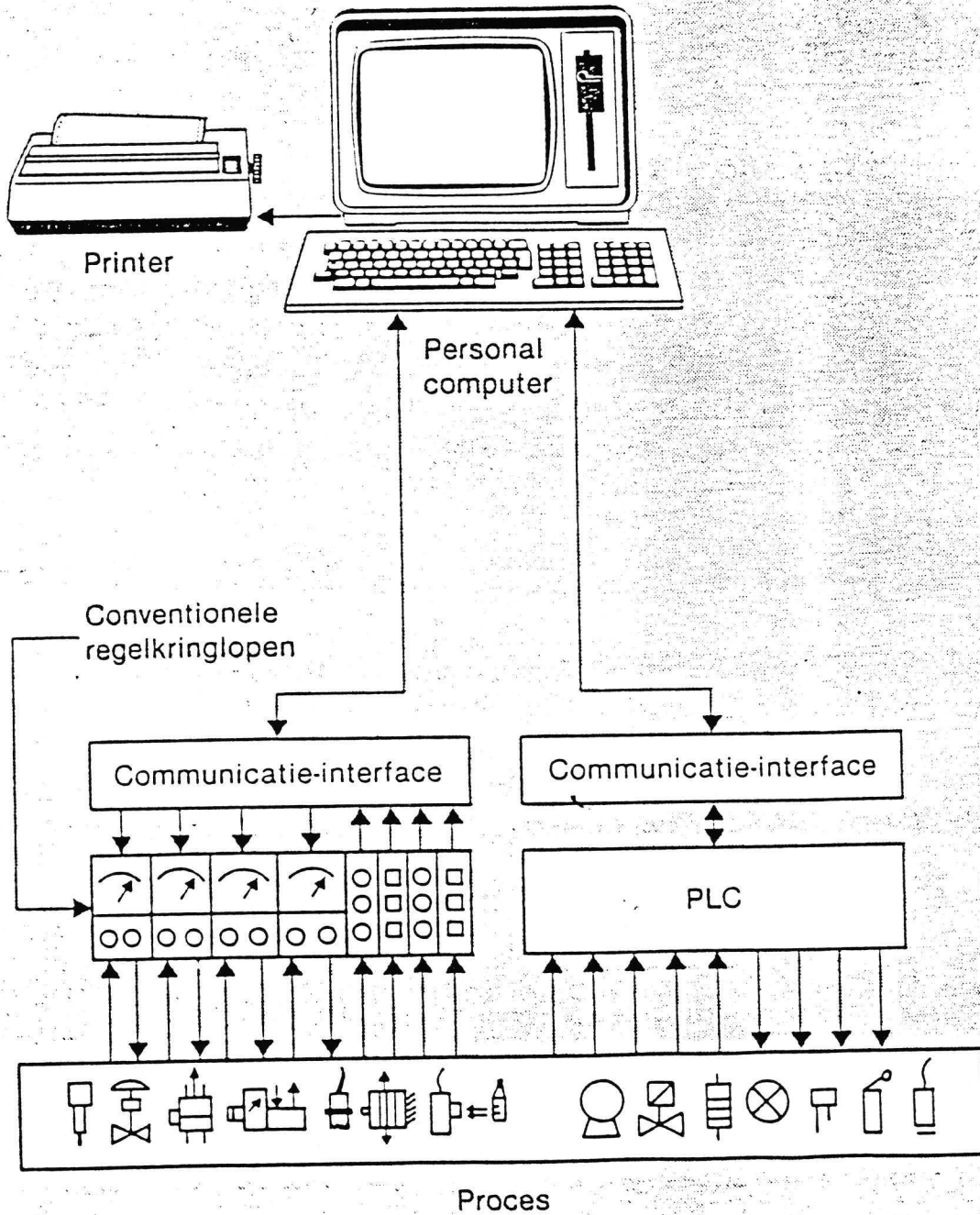


STORK

INDUSTRIAL AUTOMATION WITH REAL TIME MULTITASKING

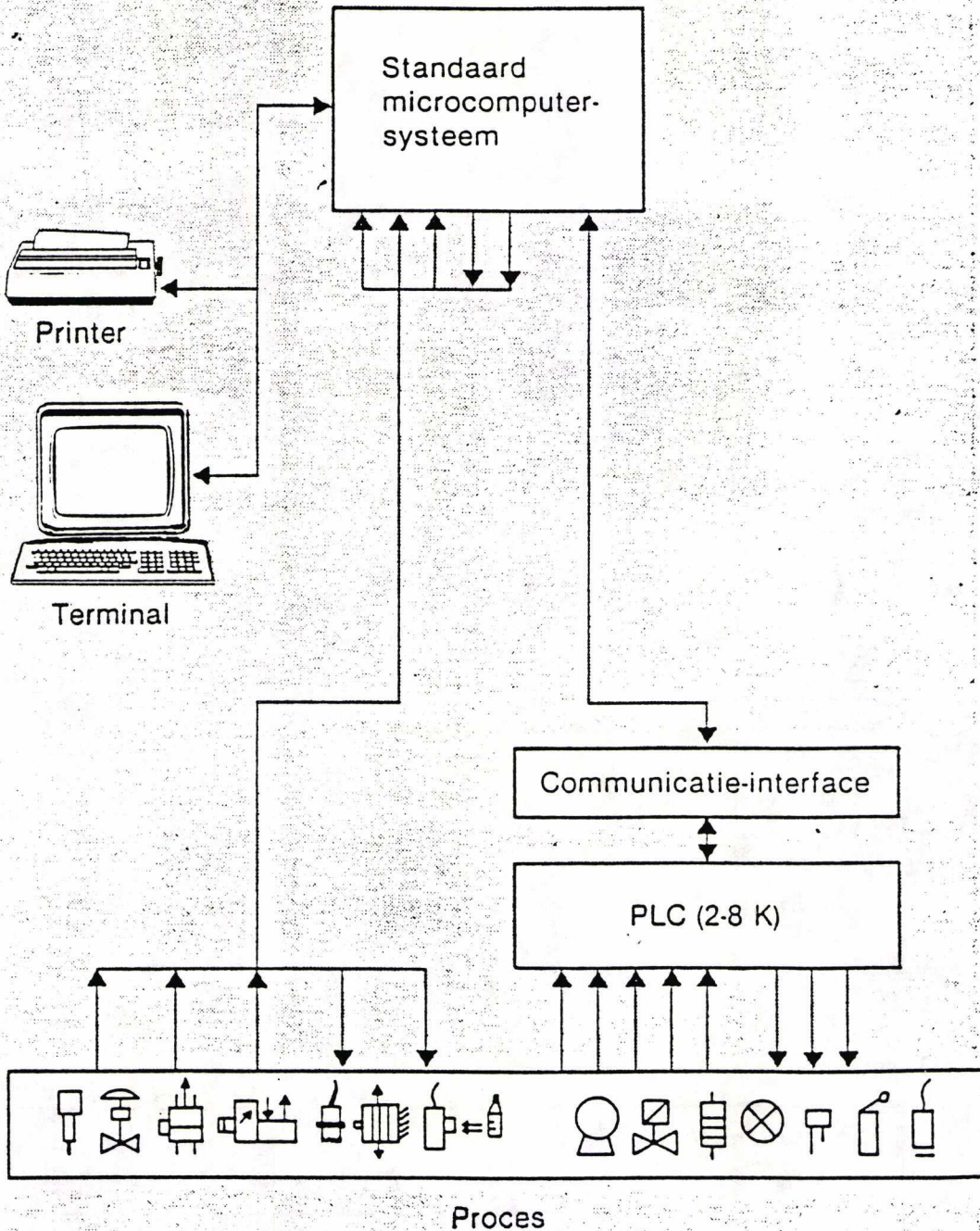


Besturingssystemen



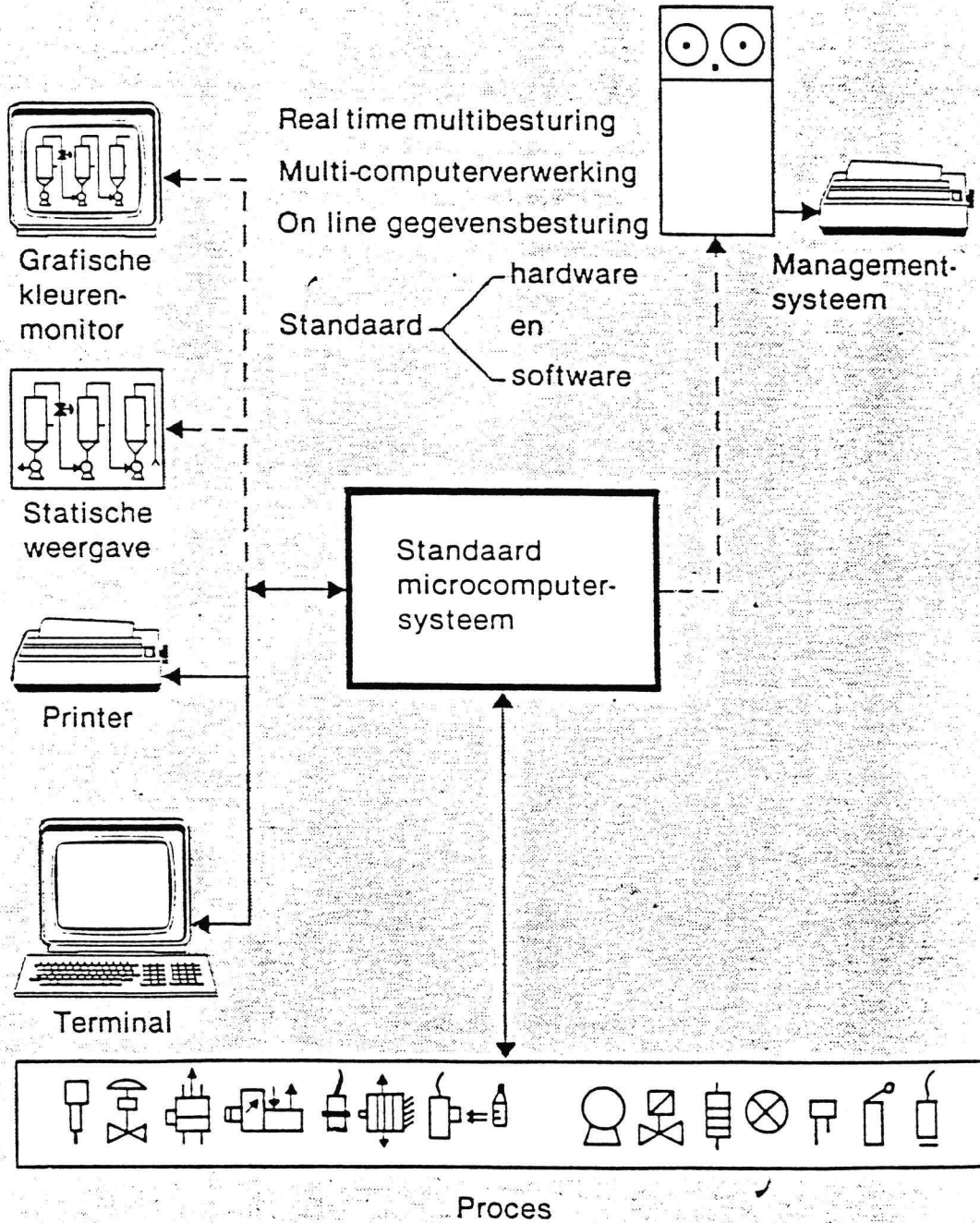
Afb. 1. Besturing door een combinatie van een personal computer (PC) en een programmeerbare besturing (PLC).

Besturingssystemen



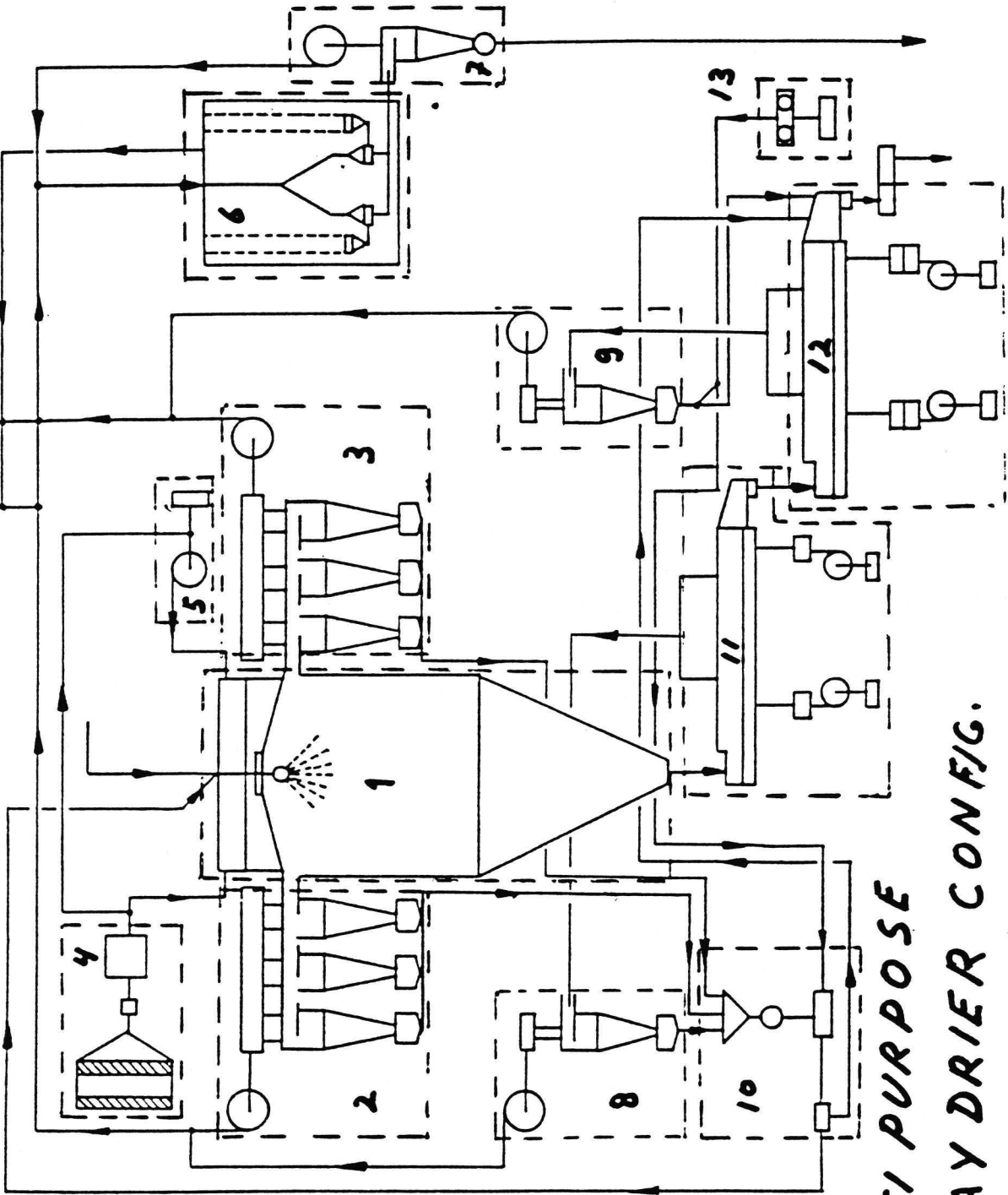
Afb. 2. Besturing door een combinatie van een microcomputer (μC) en een programmeerbare besturing (PLC).

Besturingssystemen

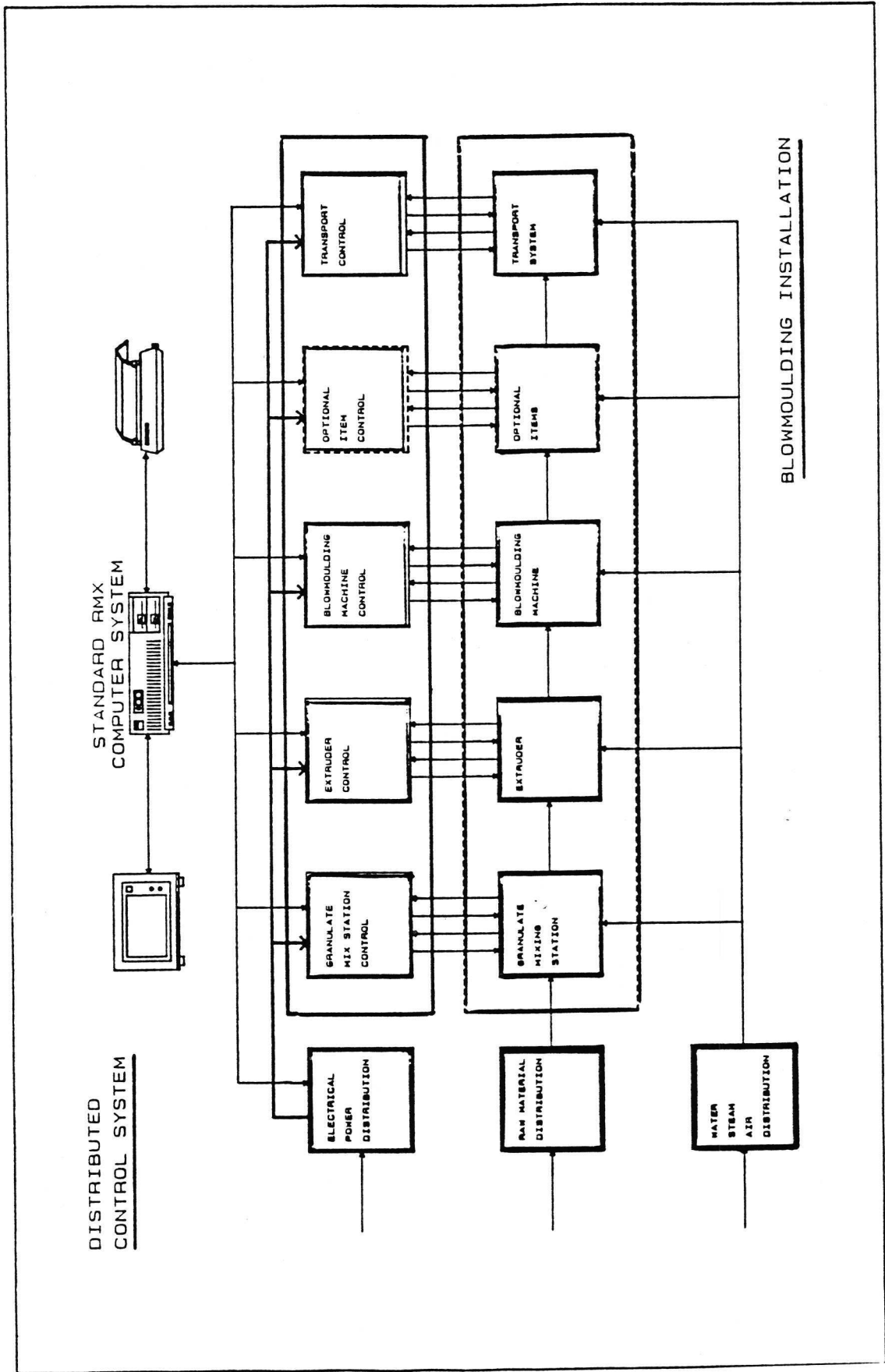


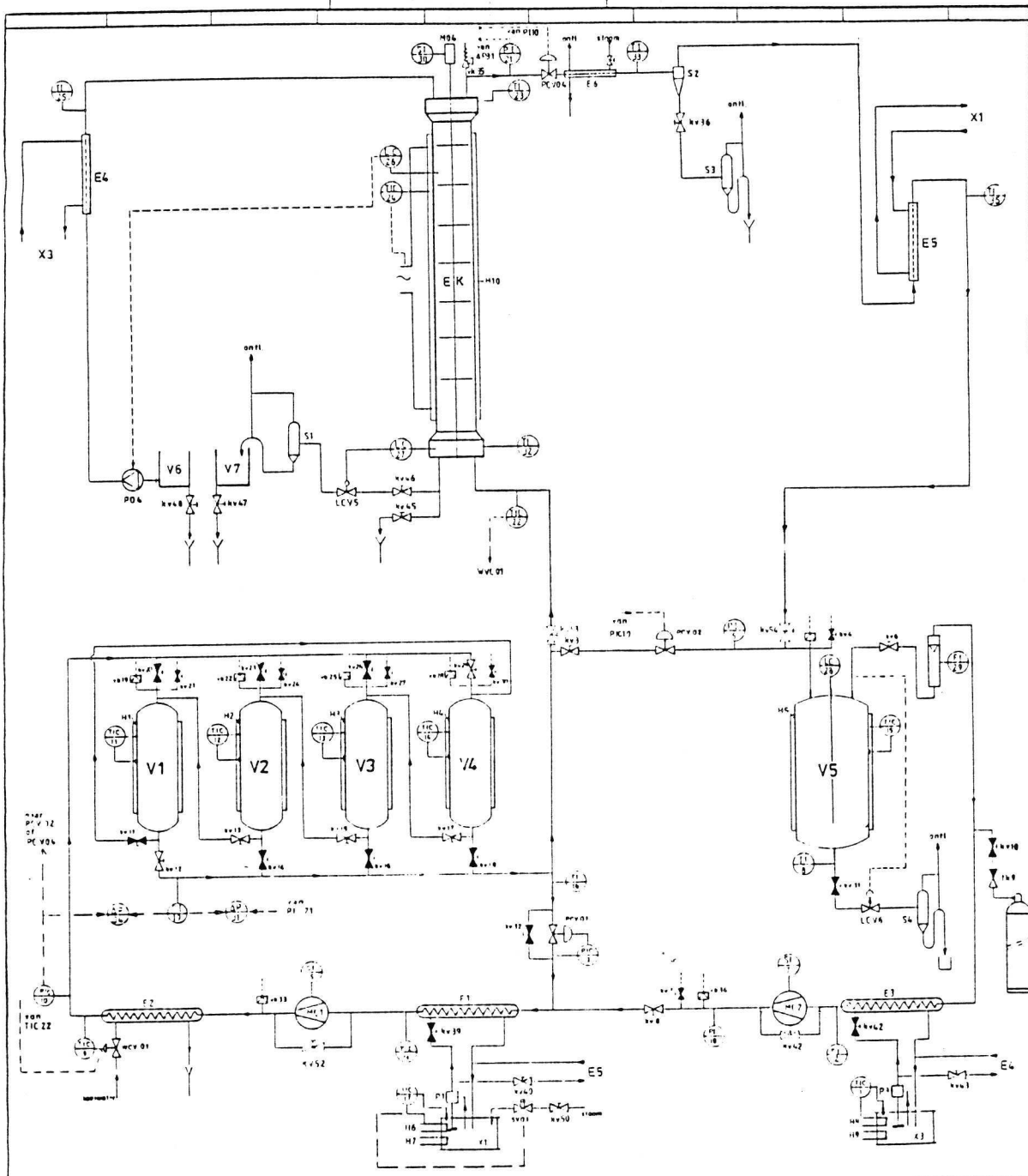
Afb. 3. Microcomputer-besturingssystem.

REAL TIME MULTI TASKING - PROCESS CONTR. SYSTEM



MULTI PURPOSE
SPRAY DRIER CONFIG.





HOOG DRUK LEIDING		10 KLEP. IN SLUITER	
2 AFBLAAS LEIDING		10 TERUGSLAGLEP	
3 TURBENTIE VERKUNDEID			
4 VELEKTE VERBODING			
STORK C.O.			
STORKSTRAT 45 3102 CA SCHIEDAM HOLLAND			
VIMF/STOK			
P & I PILOT PLANT HOGEDRUK EXTRACTIE (HIPREX) CIVO / TNO			
LATTIN NAAM		3W503-G60	
E1 DOOSPIJL ORANJETA			
4C			
E7 32-4 A P - 5M			

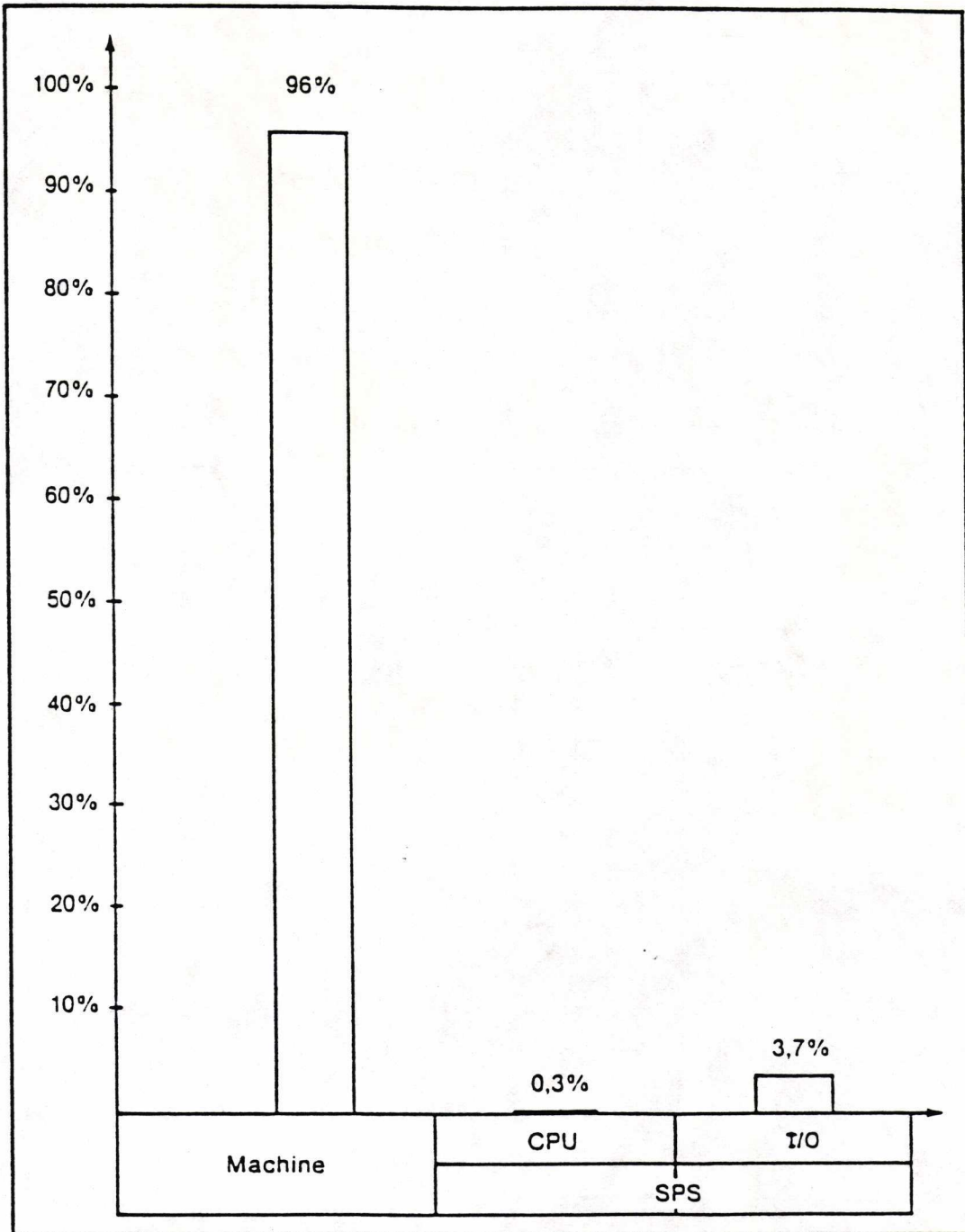


Fig. 1. Verdeling van fouten; 96% treedt buiten de vrij programmeerbare besturing op. SPS: machine-besturing.