



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 30 903 T2** 2007.04.05

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 043 051 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 30 903.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 101 051.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.01.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.09.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.04.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01D 15/00** (2006.01)

**B01J 20/30** (2006.01)

**C07D 311/72** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**99101305 25.01.1999 EP**

(73) Patentinhaber:

**DSM IP Assets B.V., TE Heerlen, NL**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Fleck, Ute, 4057 Basel, CH**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines mit Öl beladenen Adsorptionsmittels**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen eines Öls und ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels, das mit einem Öl beladen ist.

**[0002]** Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels, das mit einem Öl beladen ist, durch Kombinieren einer superkritischen Fluidextraktion (SKF) mit Adsorption.

**[0003]** Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen eines Öls durch Kombinieren von SKF, Adsorption und Desorption.

**[0004]** Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen eines Öls durch SKF, wodurch in einem ersten Schritt das Öl zusammen mit hoch-flüchtigen Komponenten extrahiert wird, während die gering-flüchtigen Komponenten in einem Raffinatstrom abgetrennt werden. In einem zweiten Schritt werden die hoch-flüchtigen Komponenten abgetrennt.

**[0005]** Die superkritische Fluidextraktion (SKF) ist ein bekanntes Verfahren, das beispielsweise von G. Brunner: Gas Extraction in "Topics in Physical Chemistry", Steinkopff, Springer, Darmstadt und New York, 1994, beschrieben ist.

**[0006]** Es ist bekannt, dass die Kombination einer kontinuierlichen Fluidextraktion mit Adsorption Gase reinigt. US-Patent Nr. 5,676,737 beschreibt zum Beispiel eine Trennung von in einer Gasphase gelösten Stoffen durch Leiten des gasförmigen Lösemittels, das den gelösten Stoff enthält, durch ein Sorbentbett, so dass ein gereinigtes gasförmiges Lösemittel entsteht.

**[0007]** US-Patent Nr. 5,198,115 offenbart eine Vorrichtung und ein Verfahren zur superkritischen Fluidextraktion von Lipiden mit folgenden Schritten: Extrahieren von Lipiden mit einem superkritischen Fluid (SKF), Expandieren und Erwärmen des beladenen SKF, Einleiten des SKF in einen Festbettadsorber; und Desorbieren des Lipids.

**[0008]** Es wurde nun festgestellt, dass eine Kombination von superkritischer Fluidextraktion, Trennung von Gelöstem und Lösemittel und Adsorption, wie unten beschrieben, zu einem kontinuierlichen Verfahren führt, um auf effektive Weise ein stark beladenes Adsorptionsmittel herzustellen.

**[0009]** Dementsprechend betrifft die Erfindung gemäß einer Ausführungsform ein Verfahren zum Herstellen eines gereinigten Öls und eines Adsorptionsmittels, das zu wenigstens 30 Gewichts-% mit die-

sem Öl beladen ist, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist:

- a) Extrahieren eines Öls aus einem Rohölprodukt mittels superkritischer Fluidextraktion, wodurch ein beladenes superkritisches Fluid (SKF) entsteht;
- b) Expandieren des beladenen SKF von Schritt a), gefolgt von einem Erwärmen, so dass eine flüssige Phase und eine beladungsreduzierte SKF-Phase entstehen;
- c) Einleiten des SKF von Schritt b) in einen Festbettadsorber, um ein Adsorptionsmittel zu erhalten, das mit dem gereinigten Öl und reinem SKF beladen ist;
- d) Zuleiten der flüssigen Phase von Schritt b) als Rückfluss zu der Extraktionsvorrichtung von Schritt a);
- e) Komprimieren und Temperieren des reinen SKF von Schritt c) auf Extraktionsbedingungen;
- f) Zurückleiten des reinen SKF zu der Extraktionsvorrichtung von Schritt a).

**[0010]** Der Vorteil des oben beschriebenen Verfahrens liegt in der Vermeidung mechanischer Belastungen beim Beladen des Adsorptionsmittels und in der Senkung der Energiekosten im Vergleich zum SKF-Verfahren mit Druckminderung als Trennungsprinzip für den gelösten Stoff und das Lösemittel oder im Vergleich zur herkömmlichen Vakuumdestillation.

**[0011]** Im Sinne des vorliegenden Textes meint der Begriff "Öl" einen lipophilen Wirkstoff, wie beispielsweise Vitamin A, D, E oder K, Carotenoide oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren. Bevorzugt ist Vitamin E, einschließlich künstlich hergestellter dl-alpha-Tocopherole und der entsprechenden Ester, wie beispielsweise dl-alpha-Tocopherolacetat, oder ein Gemisch aus natürlichen Tocopherolen und den entsprechenden Estern.

**[0012]** Im Sinne des vorliegenden Textes meint der Begriff "superkritisches Fluid" Kohlendioxid, Methan, Ethan, Propan, n-Butan, Aceton und Gemische daraus. Bevorzugt ist Kohlendioxid.

**[0013]** Im Sinne des vorliegenden Textes meint der Begriff "Adsorptionsmittel" zum Beispiel Zeolithe, Aktivkohle, Molekularsiebe, Siliciumdioxid, aktiviertes Aluminiumoxid und dergleichen. Bevorzugt ist Siliciumdioxid. Ein geeignetes Siliciumdioxid ist zum Beispiel ZEOFREE 5170, zu beziehen bei der J. M. Huber Corp., Locust, New Jersey, USA.

**[0014]** Im Sinne des vorliegenden Textes meint der Begriff "stark beladenes Adsorptionsmittel" eine Beladung des Adsorptionsmittels mit dem Öl von mindestens 30 Gewichts-%, bevorzugt mindestens 50 Gewichts-%.

**[0015]** Im Sinne des vorliegenden Textes meint der

Begriff "Adsorptionsbedingungen" keine unveränderlichen Bedingungen. Die Bedingungen richten sich nach der Art des Öls und der gewünschten Beladung des Adsorptionsmittels.

**[0016]** Im Sinne des vorliegenden Textes meint der Begriff "Extraktionsbedingungen" keine unveränderlichen Bedingungen. Die Extraktionsbedingungen richten sich nach der Art des Rohölprodukts und des verwendeten SKF. Druck und Temperatur müssen einen Wert oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druck aufweisen, wenigstens nahe der kritischen Region.

**[0017]** So betrifft die Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Siliciumdioxids, das mit mindestens 50 Gewichts-% Vitamin E beladen ist, wobei das Verfahren mit der Extraktion von Vitamin E aus einem Vitamin E-Rohprodukt in einer Extraktionsvorrichtung beginnt, um ein technisches Vitamin E zu erhalten, das etwa 92 Gewichts-% reines Vitamin E enthält.

**[0018]** Die Reinigung von Rohvitamin E durch selektive Extraktion unter Verwendung von superkritischem Kohlendioxid (Schritt a) ist einschlägig bekannt und in der französischen Patentschrift FR 2 602 772 beschrieben. Wie dort beschrieben ist, wird eine gute Trennung bei einem Druck im Bereich von 80 bis 250 bar und bei einer Temperatur im Bereich von 35 bis 55°C erreicht. Auf diese Weise erhält man ein beladenes superkritisches Kohlendioxid, das mit Vitamin E beladen ist, das etwa 60 Gewichts-% bis etwa 98 Gewichts-% reines Vitamin E enthält.

**[0019]** Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine gute Trennung auch bei höheren Temperaturen und höheren Drücken als in FR 2 602 772 beschrieben erreicht werden. Temperaturen bis zu 100°C und Drücke bis zu 310 bar sind geeignet. So wird eine gute Trennung bei einem Druck im Bereich von etwa 80 bis etwa 310 bar und bei einer Temperatur im Bereich von etwa 35°C bis etwa 100°C erreicht. Bevorzugt ist eine Temperatur von etwa 60°C und ein Druck von etwa 140 bis etwa 170 bar.

**[0020]** Es wird nun das Verfahren zur Herstellung eines stark beladenen Adsorptionsmittels unter Bezug auf [Fig. 1](#) näher beschrieben. [Fig. 1](#) zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Herstellung eines stark beladenen Adsorptionsmittels.

**[0021]** Das Verfahren beginnt damit, dass das superkritische Fluid unter Druck in die Extraktionsvorrichtung (1) geleitet wird. Das Rohölprodukt wird in die Extraktionsvorrichtung (1) geleitet, wo das Öl aufgelöst und extrahiert wird, wodurch ein superkritisches Fluid (SKF), das mit Öl beladen ist, erhalten wird (Schritt a). Das Rohölprodukt kann ein synthetisches Rohprodukt sein oder kann natürlichen Ur-

sprungs sein.

**[0022]** Die Extraktion kann auch diskontinuierlich in einem Autoklaven erfolgen.

**[0023]** Das beladene SKF wird dann, indem es durch das Druckminderungsventil (2) geleitet wird, auf einen Druck expandiert, wo die Löslichkeit des SKF so verringert ist, dass ein beladungsreduziertes SKF und eine flüssige Phase entstehen (Schritt b). Die Druckminderung hängt vom verwendeten SKF und von den Extraktionsbedingungen ab. Wegen des Druckabfalls sinkt die Temperatur. Dann werden das beladungsreduzierte SKF und die flüssige Phase zu einer Erwärmungsvorrichtung (3) geleitet.

**[0024]** In der Trennvorrichtung (9) wird die flüssige Phase von dem beladungsreduzierten SKF geschieden. Aus der Trennvorrichtung (9) wird die flüssige Phase über die Pumpe (10) als Rückfluss zur Extraktionsvorrichtung (1) geleitet (Schritt e).

**[0025]** Die "Adsorptionsbedingungen" richten sich nach der Art des Öls und der gewünschten Beladung des Adsorptionsmittels und sind nicht unveränderlich. Das beladungsreduzierte SKF wird einem Festbettadsorber (4) entweder direkt oder nach der Druckminderung im Anschluss an das Durchleiten durch das Minderungsventil (5) zugeführt (Schritt d).

**[0026]** Der geminderte Druck bewirkt auch eine Temperatursenkung, so dass ein weiterer Wärmetauscher (6) erforderlich ist.

**[0027]** Das beladene SKF wird auf einen Druck im Bereich von etwa 30 bis etwa 300 bar expandiert und auf etwa 40 bis 120°C erwärmt, um die Beladung des SKF so zu verringern, dass genügend flüssige Phase für den Rückfluss entsteht. Der Gasstrom durch den Festbettadsorber beträgt ungefähr  $0,1\text{--}5 \frac{\text{g}_{\text{Lösemittel}}}{(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Adsorptionsmittel}})}$ .

**[0028]** Im Fall von Vitamin E wird das beladene superkritische Kohlendioxid auf einen Druck im Bereich von etwa 120 bis etwa 150 bar expandiert und auf etwa 80°C erwärmt, wodurch die Beladung des superkritischen Kohlendioxids auf etwa 1 Gewichts-% gesenkt wird. Der Gasstrom durch den Festbettadsorber beträgt etwa  $1,3 \frac{\text{g}_{\text{Lösemittel}}}{(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Adsorptionsmittel}})}$ . Beim Durchlauf durch den Festbettadsorber werden die verdünnten Komponenten adsorbiert, wodurch ein Adsorptionsmittel entsteht, das mit einem Öl und reinem SKF beladen ist und über einen Kompressor (7) und einen Kühler (8) zur Extraktionsvorrichtung zurückgeleitet wird (Schritte f und g). Bevor das SKF zurückgeleitet wird, wird der Inhalt des Gasgemisches analysiert und optional durch Zuleiten von reinem Gas reguliert.

**[0029]** [Fig. 2](#) ist eine schematische Ansicht einer

Vorrichtung zur Herstellung eines Adsorptionsmittels, das mit einem Öl beladen ist, gefolgt vom Desorbieren des Öls, gemäß einer veranschaulichenden Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

**[0030]** Die in [Fig. 2](#) gezeigte Extraktions-, Adsorptions- und Desorptionsvorrichtung enthält eine SKF-Zuleitungssektion (11), Adsorptions-/Desorptionsvorrichtungen (12), (13), (14) und eine Trennvorrichtung (18).

**[0031]** Das mit dem extrahierten Öl beladene SKF wird dem Festbettadsorber (12) zugeleitet. Wenn die Beladung nahezu den gewünschten Wert erreicht hat, wird das Ventil (15) geöffnet, um das Beladen des Festbettadsorbers (13) zu beginnen. Wenn der Festbettadsorber (12) vollständig beladen ist, so wird der SKF-Fluss zum Adsorber (12) geschlossen, und es wird nur noch der Adsorber (13) allein beladen.

**[0032]** Wenn die Beladung des Adsorbers (13) nahezu den gewünschten Wert erreicht hat, so wird das Ventil (16) geöffnet, um die Beladung des Festbettadsorbers (14) zu beginnen. Wenn der Festbettadsorber (13) vollständig beladen ist, wo wird der SKF-Fluss zum Adsorber (13) geschlossen, und es wird nur noch der Adsorber (14) allein beladen.

**[0033]** Das Desorptionslösemittel wird an die Desorptionsbedingungen angepasst, indem es durch das Hydraulikventil (19) und die Erwärmungsvorrichtung (20) geleitet wird. Über das Ventil (21) wird das Desorptionslösemittel zum Festbettadsorber (12) geleitet. Mittels Hindurchleiten durch den Festbettadsorber wird das Lösemittel mit dem zuvor adsorbierten Öl beladen. Das desorbierte Öl wird über das Ventil (26) zugeführt, um den Druck zu senken und somit die Löslichkeit zu verringern. Anschließend wird das beladene Lösemittel zur Trennvorrichtung (18) geleitet, wo das adsorbierte Öl als flüssige Phase erhalten wird. Des Weiteren wird das unbeladene Lösemittel zurückgeführt und auf Desorptionsbedingungen gebracht, um für den nächsten Desorptionsschritt bereitzustehen, der im Adsorber (13) ausgeführt wird.

**[0034]** Wenn die Beladung des Adsorbers (14) nahezu den gewünschten Wert erreicht hat, so wird das Ventil (17) geöffnet, um die erneute Beladung des Festbettadsorbers (12) zu beginnen. Wenn der Festbettadsorber (14) vollständig beladen ist, so wird der SKF-Fluss zum Adsorber (14) geschlossen, und es wird wieder nur noch der Adsorber (12) allein beladen.

**[0035]** Wenn der Adsorber (13) vollständig beladen ist, so wird das Desorptionslösemittel über das Ventil (22) zum Festbettadsorber (13) geleitet. Die desorbierte Öl wird über das Ventil (25) zur Trennvorrichtung (18) geleitet.

**[0036]** Wenn der Adsorber (14) vollständig beladen ist, so wird das Desorptionslösemittel über das Ventil (23) zum Festbettadsorber (14) geleitet. Das desorbierte Öl wird über das Ventil (24) zur Trennvorrichtung (18) geleitet.

**[0037]** Durch das komplette Verfahren von Extraktion, Adsorption und Desorption wird aus einem Rohölprodukt ein gereinigtes Öl erhalten.

**[0038]** So umfasst das Verfahren der vorliegenden Erfindung des Weiteren den Schritt des Desorbierens des adsorbierten Öls, indem im Anschluss an Schritt c) ein Desorptionslösemittel durch den Festbettadsorber geleitet wird.

**[0039]** Geeignete "Desorptionslösemittel" sind beispielsweise Kohlendioxid, Methan, Ethan, Propan, n-Butan, Aceton, Ethanol, Ethylacetat und Gemische daraus.

**[0040]** Die "Desorptionsbedingungen" sind etwa 30 bis etwa 300 bar und etwa 40 bis 150°C.

**[0041]** Vitamin E wird bevorzugt durch Propan bei etwa 60 bar und etwa 70°C desorbiert.

**[0042]** Das desorbierte Öl kann in einem zweiten Kreislauf weiter gereinigt werden. Zum Beispiel kann das adsorbierte technische Vitamin E, das etwa 92 Gewichts-% reines Vitamin E enthält, so zu einem pharmazeutischen Vitamin E gereinigt werden, das mindestens 97 Gewichts-% reines Vitamin E enthält. Es ist möglich, das desorbierte Öl bis zu einem Gehalt von 99,9 Gewichts-% zu reinigen.

**[0043]** Um das desorbierte technische Vitamin E weiter zu reinigen, wird das Desorbat einer Extraktionsvorrichtung zugeleitet. Das Extraktionsprinzip bleibt das gleiche wie vorher (Schritt a). Am Boden der Extraktionsvorrichtung (1) befindet sich reines SKF. Das beladene SKF wird abgetrennt (Schritt b), optional werden die Bedingungen für die Adsorption geändert (Schritt c), und das beladungsreduzierte SKF wird zu einem Festbettadsorber geleitet. Ein Rückfluss, der durch Schritt b) bereitgestellt wird, wird zur Extraktionsvorrichtung (Schritt e) geleitet, und das reine SKF wird auf Extraktionsbedingungen gebracht (Schritt f).

**[0044]** Das in FR 2 602 772 beschriebene Verfahren beginnt mit dem Extrahieren der hoch-flüchtigen Komponenten des Tocopherol-Rohprodukts. Das Raffinat enthält ein Gemisch aus gering-flüchtigen Komponenten und Tocopherol.

**[0045]** Im Gegensatz zu FR 2 602 772 wurde nun festgestellt, dass eine erste Trennung der gering-flüchtigen Komponenten in einem Raffinatstrom die Trennungsqualität und die Ausbeute des Verfah-

rens erhöht. Nach der Abtrennung der gering-flüchtigen Komponenten ist die Abtrennung der hoch-flüchtigen Komponenten viel leichter, und die Ausbeute wird weiter gesteigert. Ausbeuten bis zu 99,9% sind möglich.

**[0046]** Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung, ohne ihren Anwendungsbereich in irgendeiner Weise einzuschränken.

#### Beispiel 1

Herstellung eines beladenen Siliciumdioxids, beladen mit 50 Gewichts-% technischem Vitamin E, das etwa 92 Gewichts-% reines Vitamin E enthält.

**[0047]** Die Extraktion erfolgte in einem Autoklaven. Die Bedingungen in dem Autoklaven waren 60°C und 160 bar. Das SKF war CO<sub>2</sub>. Diese Bedingungen simulieren die Bedingungen, die für eine geminderte Löslichkeit des SKF in der Trennvorrichtung (9) benötigt werden. In dem Autoklaven wurde ein Phasengleichgewicht erzeugt. Die Gasphase wurde durch ein Hydraulikventil zum Festbettadsorber (4) geleitet. Das Hydraulikventil wurde durch Druckmessung gesteuert. Der Druck wurde auf Adsorptionsbedingungen von 150 bar gemindert. Der Festbettadsorber wurde auf 80°C temperiert. Als der gewünschte Druck in dem Festbettadsorber erreicht war, wurde die Durchflusssteuerung gestartet. Der Fluss der Gasphase wurde durch Massendurchflussmessung gesteuert, was auf der Coriolis-Kraft beruht. Der Gasstrom betrug etwa  $1,3 \text{ g}_{\text{Lösemittel}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Adsorptionsmittel}})$ . Die Adsorption wurde gestoppt, sobald eine Beladung von etwa 50 Gewichts-% erreicht war. Bei einer Löslichkeit der Gasphase in dem Autoklaven von 1 Gewichts-% bedeutet dies einen Gesamtgasstrom von 3000 g bzw. 150 Minuten Adsorptionszeit. Die Adsorptionsmittelsmittelmenge betrug etwa 30 g. Die Adsorption wurde durch Schließen eines manuell betätigten Ventils gestoppt, das zwischen dem Autoklaven und dem Festbettadsorber angeordnet ist.

#### Beispiel 2

Desorption des adsorbierten Vitamin E von Beispiel 1.

**[0048]** Die Desorption folgt unmittelbar auf die Adsorption. Im Fall der Desorption wird reines Lösemittel benötigt, um das adsorbierte Öl zu desorbieren. So blieb das manuell betätigte Ventil zwischen dem Autoklaven und dem Festbettadsorber geschlossen, und ein weiteres manuell betätigtes Ventil wurde geöffnet, um reines Lösemittel zur Desorption zuzuführen. Das Prinzip der Hydraulikventile zum Regulieren von Druck und Massendurchfluss bleibt das gleiche wie im Fall der Adsorption (Beispiel 1). Zur Desorption wurde der Druck auf 60 bar gemindert, und der Festbettadsorber wurde auf 70°C temperiert. Das Lö-

semittel war Propan. Der Propanfluss betrug etwa  $0,17 \text{ g}_{\text{Lösemittel}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Adsorptionsmittel}})$ . Zuerst wurde der nicht-druckbeaufschlagte Festbettadsorber unter Druck gesetzt. Als Zweites wurde das Hydraulikventil zum Regulieren des Massendurchflusses geöffnet. Im Anschluss an den Festbettadsorber wurde das Propan abgetrennt, und das desorbierte Öl wurde in einem Absinkgefäß aufgefangen. Schließlich wurde die Desorption nach einem Gesamtfluss von 350 g Propan gestoppt. Anschließend wurde der Druck des Festbettadsorbers abgelassen, und die Adsorption kann erneut beginnen.

#### Beispiel 3

Herstellung eines beladenen Siliciumdioxids während der Reinigung des desorbierten technischen Vitamin E von Beispiel 2 zu pharmazeutischem Vitamin E, das etwa 97 Gewichts-% reines Vitamin E enthält.

**[0049]** Die Extraktion erfolgte in einem Autoklaven. Die Bedingungen in dem Autoklaven waren 60°C und 150 bar. Das SKF war CO<sub>2</sub>, das im Anschluss an den Extraktionsschritt mit technischem Vitamin E und Verunreinigungen beladen wurde, die im Vergleich zu Vitamin E gering-flüchtig sind. In dem Autoklaven wurde ein Phasengleichgewicht erzeugt. Die Gasphase wurde durch ein Hydraulikventil zum Festbettadsorber (4) geleitet. Das Hydraulikventil wurde durch Druckmessung gesteuert. Der Druck wurde auf Adsorptionsbedingungen von 120 bar gemindert. Der Festbettadsorber wurde auf 80°C temperiert. Nachdem der gewünschte Druck in dem Festbettadsorber erreicht war, wurde die Durchflusssteuerung gestartet. Der Fluss der Gasphase wurde durch Massendurchflussmessung gesteuert, was auf der Coriolis-Kraft beruht. Der Gasstrom betrug etwa  $1,3 \text{ g}_{\text{Lösemittel}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Adsorptionsmittel}})$ . Die Adsorption wurde gestoppt, sobald eine Beladung von etwa 50 Gewichts-% erreicht war. Bei einer Löslichkeit der Gasphase in dem Autoklaven von 1 Gewichts-% bedeutet dies einen Gesamtgasstrom von 3000 g bzw. 150 Minuten Adsorptionszeit. Die Adsorptionsmittelsmittelmenge betrug etwa 30 g. Die Adsorption wurde durch Schließen eines manuell betätigten Ventils gestoppt, das zwischen dem Autoklaven und dem Festbettadsorber angeordnet war.

#### Beispiel 4

Desorption des Adsorptionsmittels, das in Beispiel 3 erhalten wurde.

**[0050]** Das manuell betätigte Ventil zwischen dem Autoklaven und dem Festbettadsorber blieb geschlossen, und es wurde ein weiteres manuell betätigtes Ventil geöffnet, um reines Lösemittel zur Desorption zuzuführen. Das Prinzip der Hydraulikventile zum Regulieren des Drucks und des Massendurchflusses bleibt das gleiche wie im Fall der Adsorption

(Beispiel 3). Zur Desorption wurde der Druck auf 60 bar gemindert, und der Festbettadsorber wurde auf 80°C temperiert. Das Lösemittel war Propan. Der Propanfluss betrug etwa  $0,17 \text{ g}_{\text{Lösemittel}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Adsorptionsmittel}})$ . Zuerst wurde der nicht-druckbeaufschlagte Festbettadsorber unter Druck gesetzt. Als Zweites wurde das Hydraulikventil zum Regulieren des Massendurchflusses geöffnet. Im Anschluss an den Festbettadsorber wurde das Propan abgetrennt, und das desorbierte Öl wurde in einem Absinkgefäß aufgefangen. Schließlich wurde die Desorption nach einem Gesamtfluss von 360 g Propan gestoppt. Anschließend wurde der Druck des Festbettadsorbers abgelassen, und die Adsorption kann von neuem beginnen.

#### Beispiel 5

Reinigung von synthetischem Roh-Tocopherolacetat mittels superkritischer Fluidextraktion mit einem Gemisch aus 90% Kohlendioxid und 10% Propan.

**[0051]** Die Extraktion erfolgte in einer Kolonne mit einer Packhöhe von 13,6 m und einem Innendurchmesser von 35 mm. Die Bedingungen in der Kolonne waren 40°C und 140 bar. Das SKF war ein Gemisch aus 90% Kohlendioxid und 10% Propan. In der Kolonne wurde ein Phasengleichgewicht erzeugt. Die Konzentration des Öls in der Gasphase betrug etwa 3,7 Gewichts-%. Die Gasphase wurde durch ein Hydraulikventil und einen Wärmetauscher zur Trennvorrichtung (9) geleitet. Das Hydraulikventil wurde durch Druckmessung gesteuert. Der Druck wurde auf Trennungsbedingungen von 70 bar gemindert. Der Wärmetauscher erwärmte die Gasphase auf 40°C. Nach dem Abtrennen von Lösemittel und Flüssigkeit wurde die Gasphase analysiert und zur Extraktionskolonne (1) zurückgeführt. Der Fluss des SKF wurde durch Massendurchflussmessung gesteuert, was auf der Coriolis-Kraft beruht. Der Gasstrom betrug etwa  $35 \text{ kg}_{\text{Lösemittel}}/\text{h}$ . Vor dem Eintreten in die Kolonne wurde die Gasphase druckbeaufschlagt und auf Extraktionsbedingungen abgekühlt. Das Verhältnis von Rückfluss zu Extrakt betrug etwa 1. Der Rückfluss wurde bei 40°C und 140 bar in die Kolonne geleitet. Der Zufuhrstrom betrug 0,750 kg/h. Der Tocopherolacetat-Gehalt in dem Extrakt betrug etwa 93 Gewichts-%, und die Ausbeute betrug etwa 95%.

#### Beispiel 6

Reinigung von synthetischem Roh-Tocopherolacetat mittels superkritischer Fluidextraktion mit einem Gemisch aus 80% Kohlendioxid und 20% Propan.

**[0052]** Die Extraktion erfolgte in einer Kolonne mit einer Packhöhe von 13,6 m und einem Innendurchmesser von 35 mm. Die Bedingungen in der Kolonne waren 40°C und 120 bar. Das SKF war ein Gemisch aus 80% Kohlendioxid und 20% Propan. In der Ko-

lonne wurde ein Phasengleichgewicht erzeugt. Die Konzentration des Öls in der Gasphase betrug etwa 5,8 Gewichts-%. Die Gasphase wurde durch ein Hydraulikventil und einen Wärmetauscher zur Trennvorrichtung (9) geleitet. Das Hydraulikventil wurde durch Druckmessung gesteuert. Der Druck wurde auf Trennungsbedingungen von 70 bar gemindert. Der Wärmetauscher erwärmte die Gasphase auf 40°C. Nach dem Abtrennen von Lösemittel und Flüssigkeit wurde die Gasphase analysiert und zur Extraktionskolonne (1) zurückgeführt. Der Fluss des SKF wurde durch Massendurchflussmessung gesteuert, was auf der Coriolis-Kraft beruht. Der Gasstrom betrug etwa  $32 \text{ kg}_{\text{Lösemittel}}/\text{h}$ . Vor dem Eintritt in die Kolonne wurde die Gasphase druckbeaufschlagt und auf Extraktionsbedingungen abgekühlt. Das Verhältnis von Rückfluss zu Extrakt betrug etwa 0,9. Der Rückfluss wurde bei 40°C und 120 bar in die Kolonne geleitet. Der Zufuhrstrom betrug 1,080 kg/h. Der Tocopherolacetat-Gehalt in dem Extrakt betrug etwa 92 Gewichts-%, und die Ausbeute betrug etwa 96%.

#### Beispiel 7

Herstellung eines beladenen Siliciumdioxids nach der Reinigung von synthetischem Roh-Tocopherolacetat mittels superkritischer Fluidextraktion mit einem Gemisch aus 90% Kohlendioxid und 10% Propan.

**[0053]** Die Extraktion erfolgte in einem Autoklaven. Die Bedingungen in dem Autoklaven waren 40°C und 120 bar. Diese Bedingungen simulieren die Situation im Anschluss an die Trennvorrichtung mit einem beladungsreduzierten SKF. Das SKF war ein Gemisch aus 90% Kohlendioxid und 10% Propan, das nach dem Extraktionsschritt mit synthetischem technischem Tocopherolacetat und Verunreinigungen beladen wurde, die im Vergleich zu Vitamin E gering-flüchtig sind. In dem Autoklaven wurde ein Phasengleichgewicht erzeugt. Die Gasphase wurde durch ein Hydraulikventil zum Festbettadsorber (4) geleitet. Das Hydraulikventil wurde durch Druckmessung gesteuert. Der Druck wurde auf Adsorptionsbedingungen von 110 bar gemindert. Der Festbettadsorber wurde auf 50°C temperiert. Nachdem der gewünschte Druck in dem Festbettadsorber erreicht war, wurde die Durchflusssteuerung gestartet. Der Fluss der Gasphase wurde durch Massendurchflussmessung gesteuert, was auf der Coriolis-Kraft beruht. Der Gasstrom betrug etwa  $1,3 \text{ g}_{\text{Lösemittel}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Adsorptionsmittel}})$ . Die Adsorption wurde gestoppt, sobald eine Beladung von etwa 50 Gewichts-% erreicht war. Bei einer Konzentration des Öls in der Gasphase in dem Autoklaven von 2,3 Gewichts-% bedeutet dies einen Gesamtgasstrom von  $1359 \text{ g}_{\text{CO}_2}$  bzw. 65 Minuten Adsorptionszeit. Die Adsorptionsmittelmengen betrug etwa 31 g. Die Adsorption wurde durch Schließen eines manuell betätigten Ventils gestoppt, das zwischen dem Autoklaven und dem Festbettadsorber angeordnet war.

## Beispiel 8

Reinigung von technischem Vitamin E zu pharmazeutischem Vitamin E mittels superkritischer Fluidextraktion mit einem Kohlendioxid als superkritischem Lösemittel.

**[0054]** Die Extraktion erfolgte in einer Kolonne mit einer Packhöhe von 13,6 m und einem Innendurchmesser von 35 mm (32). Die Bedingungen in der Kolonne waren 50°C und 160 bar. Das SKF war reines Kohlendioxid. In der Kolonne wurde ein Phasengleichgewicht erzeugt. Die Konzentration des Öls in der Gasphase betrug etwa 2,3 Gewichts-%. Die Gasphase wurde durch ein Hydraulikventil (33) und einen Wärmetauscher (34) zur Trennvorrichtung (35) geleitet. Das Hydraulikventil wurde durch Druckmessung gesteuert. Der Druck wurde auf Trennungsbedingungen von 70 bar gemindert. Der Wärmetauscher erwärmte die Gasphase auf 50°C. Nach dem Abtrennen von Lösemittel und Flüssigkeit wurde die Gasphase zur Extraktionskolonne (32) zurückgeführt. Der Fluss des SKF wurde durch Massendurchflussmessung gesteuert, was auf der Coriolis-Kraft beruht. Der Gasstrom betrug etwa 56 kg<sub>Lösemittel</sub>/h. Vor dem Eintritt in die Kolonne wurde die Gasphase druckbeaufschlagt und auf Extraktionsbedingungen abgekühlt. Das Verhältnis von Rückfluss zu Extrakt betrug etwa 30. Der Rückfluss wurde bei 50°C und 160 bar in die Kolonne geleitet. Der Zufuhrstrom betrug 0,519 kg/h. Der Tocopherolacetat-Gehalt in dem Raffinat betrug etwa 97,4 Gewichts-%, und die Ausbeute betrug etwa 99%.

## Beispiel 9

Reinigung von technischem Vitamin E zu pharmazeutischem Vitamin E mittels superkritischer Fluidextraktion mit einem Kohlendioxid als superkritischem Lösemittel.

**[0055]** Die Extraktion erfolgte in einer Kolonne mit einer Packhöhe von 13,6 m und einem Innendurchmesser von 35 mm (32). Die Bedingungen in der Kolonne waren 60°C und 200 bar. Das SKF war reines Kohlendioxid. In der Kolonne wurde ein Phasengleichgewicht erzeugt. Die Konzentration des Öls in der Gasphase betrug etwa 2,5 Gewichts-%. Die Gasphase wurde durch ein Hydraulikventil (33) und einen Wärmetauscher (34) zur Trennvorrichtung (35) geleitet. Das Hydraulikventil wurde durch Druckmessung gesteuert. Der Druck wurde auf Trennungsbedingungen von 70 bar gemindert. Der Wärmetauscher erwärmte die Gasphase auf 60°C. Nach dem Abtrennen von Lösemittel und Flüssigkeit wurde die Gasphase zur Extraktionskolonne (32) zurückgeführt. Der Fluss des SKF wurde durch Massendurchflussmessung gesteuert, was auf der Coriolis-Kraft beruht. Der Gasstrom betrug etwa 50 kg<sub>Lösemittel</sub>/h. Vor dem Eintritt in die Kolonne wurde die Gasphase

druckbeaufschlagt und auf Extraktionsbedingungen abgekühlt. Das Verhältnis von Rückfluss zu Extrakt betrug etwa 16. Der Rückfluss wurde bei 60°C und 200 bar in die Kolonne geleitet. Der Zufuhrstrom betrug 0,500 kg/h. Der Tocopherolacetat-Gehalt in dem Raffinat betrug etwa 98,6 Gewichts-%, und die Ausbeute betrug etwa 91%.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines gereinigten Öls und eines Adsorptionsmittels, das zu wenigstens 30 Gew.-% mit diesem Öl beladen ist, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist:

- a) Extrahieren eines Öls aus einem Rohölprodukt mittels superkritischer Fluidextraktion, wodurch ein beladenes superkritisches Fluid (SKF) entsteht;
- b) Expandieren des beladenen SKF von Schritt a), gefolgt von einem Erwärmen, so dass eine flüssige Phase und eine beladungsreduzierte SKF-Phase entstehen;
- c) Einleiten des SKF von Schritt b) in einen Festbettadsorber, um ein mit dem gereinigten Öl beladenes Adsorptionsmittel und reines SKF zu erhalten.
- d) Zuleiten der flüssigen Phase von Schritt b) als Rückfluss zu der Extraktionsvorrichtung von Schritt a);
- e) Komprimieren und Temperieren des reinen SKF von Schritt c) auf Extraktionsbedingungen;
- f) Zurückleiten des reinen SKF zu der Extraktionsvorrichtung von Schritt a).

2. Verfahren nach Anspruch 1, welches das Verringern des Drucks und/oder das Anheben der Temperatur der SKF-Phase von Schritt b) auf Adsorptionsbedingungen aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem Öl um Vitamin A, D, E oder K, Carotenoide oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren handelt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei es sich bei dem Öl um Vitamin E handelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei es sich bei dem SKF um Kohlendioxid, Methan, Ethan, Propan, n-Butan, Aceton und Gemische daraus handelt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei es sich bei dem SKF um Kohlendioxid handelt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei dem Adsorptionsmittel um einen Zeolith, eine Aktivkohle, ein Molekularsieb, aktiviertes Aluminiumoxid oder Kieselsäure handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei es sich bei dem Adsorptionsmittel um Kieselsäure handelt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Adsorptionsmittel bis zu 50 Gew.-% mit dem Öl beladen ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei Schritt a) mit einem Druck im Bereich von etwa 80 bis etwa 310 bar, bevorzugt etwa 140 bis etwa 170 bar, und mit einer Temperatur im Bereich von etwa 35 bis etwa 100°C, bevorzugt etwa 60°C, ausgeführt wird.

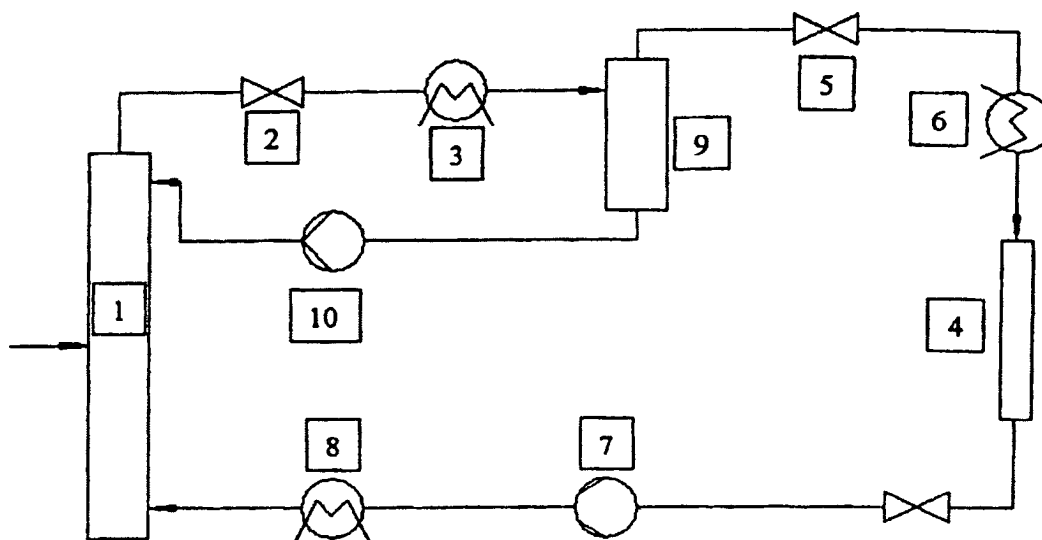
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das beladene SKF aus Schritt a) in Schritt b) auf einen Druck im Bereich von etwa 30 bis etwa 300 bar, bevorzugt im Bereich von etwa 120 bis etwa 150 bar, expandiert wird und auf eine Temperatur im Bereich von etwa 40 bis etwa 120°C, bevorzugt etwa 80°C, erwärmt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei im Anschluss an Schritt c) ein Desorptionslösemittel durch den Festbettadsorber geleitet wird.

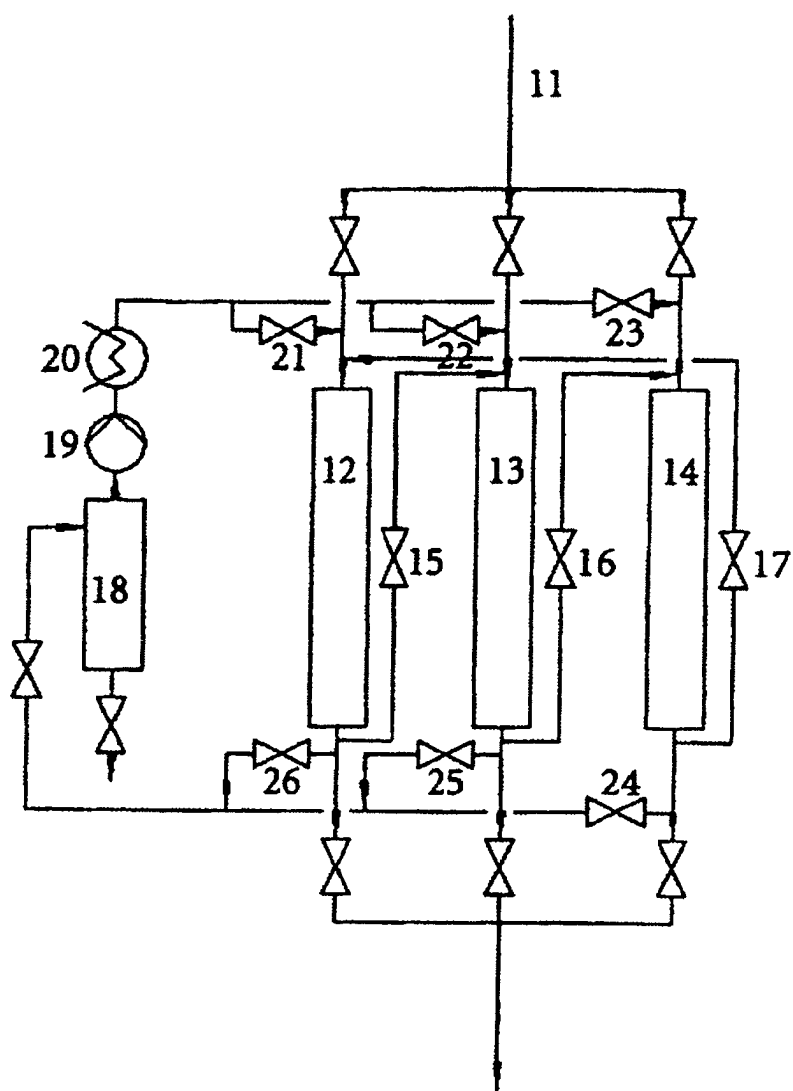
Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2