



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 667 A5

⑤① Int. Cl.⁴: G 01 N 21/17

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑫① Gesuchsnummer: 6287/80

⑫② Anmeldungsdatum: 20.08.1980

⑫③ Priorität(en): 11.09.1979 DE 2936577

⑫④ Patent erteilt: 29.03.1985

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.03.1985

⑫⑦ Inhaber:
Fried. Krupp Gesellschaft mit beschränkter
Haftung, Essen I (DE)

⑫⑦② Erfinder:
Alwani, Ziad, Dr., Witten-Annen (DE)
Eggers, Rudolf, Dr., Dortmund (DE)

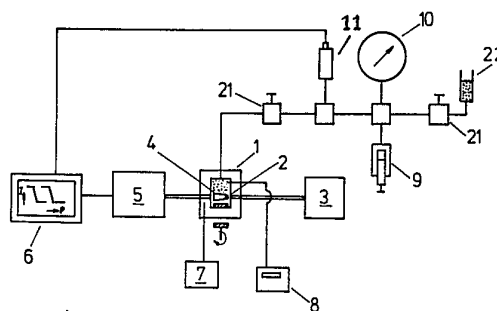
⑫⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑫⑤④ Verwendung einer Einrichtung zur Messung der Lichtabsorption oder -streuung für die Bestimmung der Löslichkeit von Extrakten aus biochemischen Substanzen.

⑫⑤⑦ Bei dieser Messeinrichtung wird eine Probe des zu untersuchenden Extraktes und das gewählte Lösungsmittel, beispielsweise komprimiertes Kohlendioxyd, in einer Hochdruckzelle (1) unter Veränderung von Temperatur und Druck aus der homogenen Phase und die inhomogene Phase überführt. Die beim Phasenübergang auftretende Trübung wird als Änderung der Absorption oder Streuung des Lichtstromes zwischen im/am Messvolumen angeordneter Lichtquelle (2) und Lichtempfänger (4) festgestellt. Die mit der Extraktkonzentration als weiterem Parameter ermittelten Entmischungskurven lassen sich direkt in Löslichkeitskurven umrechnen.

Eine Stromquelle (3) versorgt die Lichtquelle (2). Über einen dem Lichtempfänger (4) nachgeschalteten Verstärker (5) wird ein Anzeigeelement (6) gesteuert. In der Hochdruckzelle (1) sind eine Wärmequelle (7) und ein Thermoelement (8) angeordnet. Über (21, 22) steht das druckerzeugende Medium an der Hochdruckzelle (1); der herrschende Druck wird am Manometer (10) angezeigt und kann als gewandelte zweite Messgrösse dem Anzeigeelement (6) zugeführt sein.

Die Messeinrichtung ist besonders geeignet zur Bestimmung sehr niedriger Löslichkeiten und für schwerflüchtige, gegebenenfalls vielkomponentige Extrakte von Naturstoffen.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung einer Einrichtung zur opto-elektrischen Messung der sich ändernden Lichtabsorption oder Lichtstreuung in einer Hochdruck-Messzelle, deren Temperatur und Messvolumen einstellbar veränderlich ist und die in ihrem Innern eine Lichtquelle und einen Lichtempfänger enthält, für die Bestimmung der Löslichkeit von Extrakten aus biochemischen Substanzen, Nahrungs- und Genussmitteln, mit schwerflüchtigen Bestandteilen, in hochkomprimierten Lösungsmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das hochkomprimierte Lösungsmittel aus Kohlendioxyd besteht.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, für Gewürzextrakte.

4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, für Hopfenextrakt.

5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, für Nikotin als Tabakextrakt.

6. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, für Vitamin-E-Acetat, d.h. α -Tocopherol-Acetat, z.B. als Weizenextrakt.

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Einrichtung zur opto-elektrischen Messung der sich ändernden Lichtabsorption oder Lichtstreuung in einer Hochdruck-Messzelle, deren Temperatur und Messvolumen einstellbar veränderlich ist und in ihrem Innern eine Lichtquelle und einen Lichtempfänger enthält.

In der Nahrungsmittel- und Genussmittelindustrie erlangen Anlagen und entsprechende Verfahren zunehmende Bedeutung, die es ermöglichen, Substanzen mit insbesondere schwerflüchtigen Bestandteilen in ihrer Zusammensetzung zu verändern, beispielsweise durch Entfernung des Nikotins aus Tabak oder des Koffeins aus Kaffee, oder die flüchtigen Bestandteile unmittelbar zu gewinnen, z.B. Gewürzextrakte. Wegen der relativ guten Löslichkeit schwerflüchtiger Stoffe in hochkomprimierten Lösungsmitteln, beispielsweise in überkritischem Kohlendioxyd, haben Verfahren zur Hochdruck-Extraktion eine zunehmende Verbreitung gefunden (DT-PS 20 43 537, 21 27 611, 21 27 618). Für die Durchführung der Hochdruckextraktion und die Planung einschlägiger Anlagen stellen die zweckmässigen Bereiche der Betriebsdrücke und Betriebstemperaturen grundlegende Daten dar, für die die Löslichkeit der Extrakte in dem verwendeten hochkomprimierten flüssigen oder gasförmigen Lösungsmittel eine entscheidende Basisgrösse ist.

Bei der analytischen Bestimmung des Phasenverhaltens fluider Mischungen unter hohen Drucken wird die Mischung in heterogenem Zustand auf vorgegebene Werte von Druck und Temperatur gebracht; dann wieder die Konzentrationen der koexistierenden Phasen durch Probenahme und quantitative Analyse der Proben bestimmt. Diese Arbeitsweise ist zwar besonders geeignet für Messungen bei Konzentrationen, die weit entfernt vom kritischen Entmischungszustand liegen. Sie ist aber umständlich und langwierig und vor allem nicht anwendbar für Mischungen, die aus mehreren Komponenten mit sehr unterschiedlicher Flüchtigkeit zusammengesetzt sind.

Bei der synthetischen Bestimmung wird die zu untersuchende fluide Mischung bekannter Konzentration in eine Messzelle mit einem durchsichtigen Hochdruckfenster eingefüllt und erforderlichenfalls durch Druck- und/oder Temperaturänderung in den homogenen Zustand überführt. Dann wird entweder der Druck bei konstanter Temperatur oder die Temperatur bei konstantem Druck so lange verändert, bis anhand optischer Beobachtung durch das Fenster das Auftreten

einer zweiten Phase beobachtet wird. Den aus den Messergebnissen gewonnenen Diagrammen mit den Variablen Druck und Temperatur und der Konzentration als Parameter sind die Löslichkeitswerte von in normalem Zustand festen oder flüssigen Substanzen in dem verwendeten hochkomprimierten Lösungsmittel zu entnehmen. Diese synthetische Methode ist besonders geeignet für Messungen in der Nähe des kritischen Entmischungszustandes und wird dafür vielfältig benutzt.

Bei einer bekannten Einrichtung zur opto-elektrischen Messung der Lichtabsorption in einer Hochdruck-Messzelle ist im Innern der Zelle eine Lichtquelle in Form einer vorzugsweise mit Konstantstrom versorgten Leuchtdiode und als Lichtempfänger ein Fotoelement angeordnet, dessen induzierte Spannung gemessen wird. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in der Messzelle, deren Temperatur, Messvolumen und/oder Druck einstellbar veränderlich ist. Diese Einrichtung wurde schon dafür verwendet, Phasengleichgewichte an Einstoff-Systemen und bei binären Systemen die Trennung zweier flüssiger Phasen und den Übergang fest/flüssig zu untersuchen (Rev. Sci. Instrum. 49 (7), Juli 1978). Die Untersuchung der genannten Phasengleichgewichte ging in ihren Anforderungen nicht über dasjenige hinaus, was mit der oben erörterten synthetischen Methode mit optischer Beobachtung auch schon zu leisten ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Verwendung einer Einrichtung anzugeben, die schnell, zuverlässig und mit hoher Genauigkeit Bestimmungen der Löslichkeit von Extrakten aus biochemischen Substanzen, Nahrungs- und Genussmitteln ermöglicht. Die Schwierigkeit der Löslichkeitsbestimmung von Extrakten der genannten Substanzen ist vornehmlich darin begründet, dass meist ihre Löslichkeit in dem hochkomprimierten Lösungsmittel, das gasförmig und/oder flüssig sein kann, sehr gering ist und/oder dass die Inhaltsstoffe schwerflüchtig sind und ihrerseits vielfach aus komplizierten Mehrstoffsyste men bestehen.

Es wurde nun gefunden, dass zur Lösung dieser Aufgabe erfindungsgemäss eine Einrichtung zu verwenden ist, die zur opto-elektrischen Messung der sich ändernden Lichtabsorption oder Lichtstreuung in einer Hochdruckmesszelle eingerichtet ist, wobei im Innern der Messzelle eine Lichtquelle und ein Lichtempfänger angeordnet ist und die Temperatur und das Messvolumen bzw. der Druck der fluiden Mischung einstellbar veränderlich sind.

Dabei wird die Hochdruckmesszelle mit einer solchen Menge des zu untersuchenden Extraktes gefüllt, dass die gewünschte Konzentration in dem Lösungsmittel gegeben ist. Anschliessend wird das Gemisch auf eine Phase homogenisiert und der dazugehörige Lichtstrom im Durchlicht- oder Streulichtverfahren gemessen. Bei entsprechender Änderung der Temperatur und/oder des Druckes (durch Volumenänderung in der Messzelle) ergibt sich ein Lichtstromabfall am Lichtempfänger, der den Zustandspunkt definiert, an dem die Sättigung des Extraktes im Lösungsmittel gerade erreicht ist. Daraus lassen sich unmittelbar die Löslichkeit des Extraktes in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ermitteln.

Bei den genannten Verfahren zur Hochdruck-Extraktion wird vielfach überkritisches Kohlendioxyd benutzt. Die erfindungsgemässe Verwendung ist daher für die Löslichkeitsbestimmung von Extrakten in komprimiertem Kohlendioxyd besonders vorteilhaft anwendbar.

Eingehende Untersuchungen haben ergeben, dass insbesondere die Löslichkeit in komprimierten Lösungsmitteln von Gewürzextrakten, beispielsweise Pfefferextrakt, Hopfenextrakt, Nikotin als Tabakextrakt, Vitamin-E-Acetat z.B. als Weizenextrakt, genau zu bestimmen und für die Projektierung und den Betrieb entsprechender Anlagen zur Hochdruckextraktion eine äusserst wertvolle Kenngrösse ist.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 das Schaltbild der opto-elektrischen Messeinrichtung,

Fig. 2 einen Ausschnitt im Bereich der Messzelle,

Fig. 3 eine modifizierte Messzelle für aggressive Medien,

Fig. 4 die Druck/Temperatur-Entmischungskurven für das Extrakt α -Tocopherol in hochkomprimiertem Kohlendioxyd,

Fig. 5 die Löslichkeitskurven gemäss Fig. 4.

Nach Fig. 1 hat die opto-elektrische Messeinrichtung eine Hochdruckmesszelle 1 mit einer Leuchtdiode 2 als Lichtquelle, die von einer Konstantstrom-Quelle 3 versorgt wird, und mit einem Fotoelement 4, dessen Ausgang über einen Verstärker 5 die Y-Achse eines X/Y-Schreibers 6 speist. Die Wärmequelle 7 dient der Beheizung der Hochdruckzelle 1, deren Temperatur von dem Thermoelement 8 gemessen wird. Zur Druckerzeugung dient eine Spindelpresse 9. Der Druck in der Zelle 1 ist an einem Anzeigeinstrument 10 ablesbar und wird über ein Dehnungsmessstreifen-Manometer 11 als elektrische Spannung der X-Achse des X/Y-Schreibers 6 zugeführt. Mit 21, 22 sind Mittel zur Dichtigkeitsprüfung bzw. das Reservoir für das Druckmedium bezeichnet. Nach Fig. 2 hat die Messzelle 1 einen Zellenkörper 12 aus warmfestem, korrosionsbeständigem Edelstahl mit einer nach oben offenen Messkammer 13, die von einem Flansch 14 mit Tauchkolben 15 dicht abgeschlossen ist. Am Boden der Messkammer 13 ist ein federbelasteter Permanentmagnet 16 angeordnet, der über ein äusseres Rührwerk 17 bewegbar ist. In seitlichen Bohrungen der Messkammer 13 sind die Leuchtdiode 2 und das Fotoelement 4 angeordnet und zwar in unmittelbarem Kontakt mit dem zu untersuchenden Stoffsystem. In zwei weiteren Bohrungen der Messkammer 13, die in Fig. 2 nicht dargestellt sind, sind eine Einfüllkapillare und das Thermoelement 8 angeschlossen. Die Bohrungen 18 dienen der Aufnahme von Heizpatronen.

Für die Löslichkeitsbestimmung von Extrakten, die mit Metalloberflächen empfindlich reagieren, in hochkomprimierten Lösungsmitteln wird die Messkammer 13 nach Fig. 3 dahingehend modifiziert, dass sie einen Glaszylinder 19 aufnimmt, der über einen entsprechend angepassten Kolben 20 das Messvolumen veränderbar macht. Im übrigen ist die Messeinrichtung entsprechend den Figuren 1 und 2 gestaltet. Die Leuchtdiode 2 und das Fotoelement 4 sind im Innern der Messkammer 13 und damit im druckerzeugenden Medium angeordnet.

Beispiel 1

Löslichkeit von Vitamin-E-Acetat aus Weizen in hochkomprimiertem Kohlendioxyd.

In eine Hochdruckmesszelle 1 mit einem Innenvolumen der Messkammer 13 von 10 ml wurde 0,1 g α -Tocopherol eingefüllt und das verbleibende Volumen mit flüssigem Kohlendioxyd aus einem Vorratsgefäss aufgefüllt, so dass die Konzentration des Tocopherols 1,05 Gewichtsprozent betrug. Dann wurden Druck und Temperatur im Innern der Messkammer 13 auf angemessene hohe Werte eingestellt und die Substanz auf eine einphasige Mischung homogenisiert. Für die Durchführung der Messung wurden der Druck bei konstanter Temperatur oder die Temperatur bei konstantem Druck so lange variiert, bis ein rapider Abfall der elektrischen Spannung des Fotoelements am X/Y-Schreiber 6 erkennbar wurde. Bei den letztgenannten Werten der Zustandsgrössen ist das Kohlendioxyd an Tocopherol gesättigt und es beginnt gerade eine zweite Phase aus flüssigem Tocopherol aufzutreten. Die dadurch bedingte Änderung der Lichtabsorption ist mit dem menschlichen Auge nicht oder kaum feststellbar.

Die vorstehend geschilderte Messreihe ist als untere ausge-

zogene Kurve mit dem Parameter 1,05 Gewichtsprozent in Fig. 4 eingetragen zusammen mit weiteren Messungen mit modifizierten Konzentrationen. Die kritische Temperatur des Kohlendioxyds von rund 31 °C ist mit K.P.CO₂ bezeichnet.

Überraschenderweise haben die Entmischungskurven für alle untersuchten Konzentrationen einen stetigen Verlauf und zeigen keine sprunghafte Änderung im Bereich um bzw. oberhalb der kritischen Temperatur des Kohlendioxyds.

Aus den Daten der Fig. 4 lassen sich ohne weiteres die Löslichkeitskurven des untersuchten Systems ermitteln; sie sind in Fig. 5 dargestellt.

Beispiel 2

Löslichkeit von Hopfenextrakt in hochkomprimiertem Kohlendioxyd.

Wie in vorstehendem Beispiel grundsätzlich beschrieben, wurde die Löslichkeit von Hopfenextrakt in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1:

Löslichkeitsdaten des Hopfenextraktes.

Druck P in bar, Temperatur T in °C und X = Gew.-%-Extrakt

X = 0,5		X = 0,8		X = 1,60	
P	T	P	T	P	T
180	45,7	135	26,5	252	42,5
165	42,6	140	26,3	250	38,0
135	36,3	145	28,0	248	33,0
105	30,2	145	30,0	242	28,5
80	25,4	195	40,8	240	23,8
75	22,5	185	42,5	245	19,9
X = 1,77		X = 2,1		X = 2,3	
P	T	P	T	P	T
260	41,8	315	44,0	445	45,2
265	42,2	320	43,2	460	43,7
263	40,0	325	41,2	465	40,0
258	37,4	330	38,3	490	37,5
255	35,3	345	37,5	490	36,5
252	31,9	340	35,2	520	33,1
250	28,8	355	32,8	550	30,2
254	24,3	368	29,0	560	28,9
248	22,5	380	25,1	570	28,2
253	19,8	400	22,8	610	25,9
		395	21,3	635	23,9
		405	20,0	670	22,2

Als Folgerung für die Projektierung und den Betrieb entsprechender Hochdruckextraktionsanlagen ergibt sich, dass die Extraktion von Hopfen bei der relativ niedrigen Temperatur von etwa 20 °C und bei Drucken zwischen 160 bar und 260 bar durchgeführt werden sollte.

Beispiel 3

Löslichkeitsdaten von Pfefferextrakt.

Wie vorstehend schon beschrieben, wurden die Löslichkeiten von Pfefferextrakt in hochkomprimiertem Kohlendioxyd in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2:

Löslichkeitsdaten des Pfefferextraktes

Druck P in bar, Temperatur T in °C und X = Gew.-%-Extrakt

X = 0,10		X = 0,43		X = 0,74	
P	T	P	T	P	T
55	20,3	145	22,0	740	25,2
60	24,0	155	25,3	625	27,3
58	22,8	165	30,3	555	29,5
61	25,3	175	34,0	520	30,3
70	28,3	186	36,6	460	32,5
73	30,3	195	39,5	425	35,0
85	34,3	205	43,1	405	37,3
105	37,8	215	46,0	395	37,8
118	41,3	215	48,3	395	39,3
115	46,0	218	50,3	380	41,0
130	50			355	45,3
				350	46,3
				325	50

Auch hier ergibt sich für Projektierung und Betrieb einer entsprechenden Hochdruckextraktionsanlage, dass sie ohne wirtschaftliche Nachteile unterhalb der kritischen Temperatur $T_K = 31\text{ °C}$ des Kohlendioxyds betrieben werden kann, weil die Löslichkeit des Pfefferextraktes sich im überkritischen Zustand des Kohlendioxyds nicht wesentlich verbessert.

Statt Kohlendioxyd als Trägergas werden bei der Hochdruckextraktion auch andere Lösungsmittel verwendet, beispielsweise Äthan, Äthylen, Distickstoffoxyd. Selbstverständlich kann die Löslichkeit von Extrakten auch in solchen Fluiden erfindungsgemäss ermittelt werden. Auch wenn die Löslichkeit des Extraktes sehr gering ist, hat die erfindungsgemässe Bestimmung hohe Genauigkeit und ist gut reproduzierbar. Auch Extrakte mit vielen Komponenten ergeben regelmässig eine eindeutig definierte Änderung der Lichtstrom-Absorption.

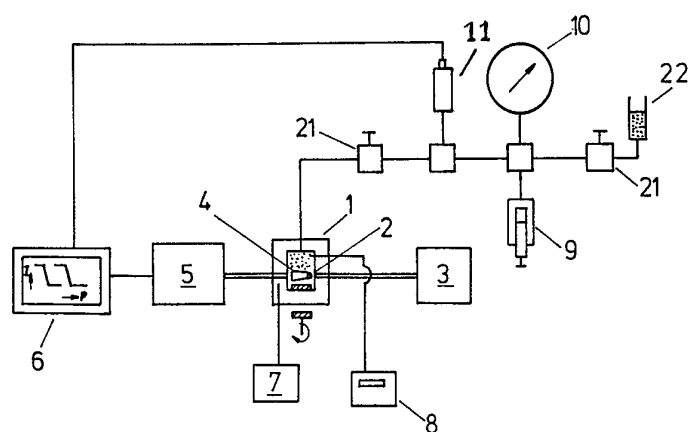


Fig. 1

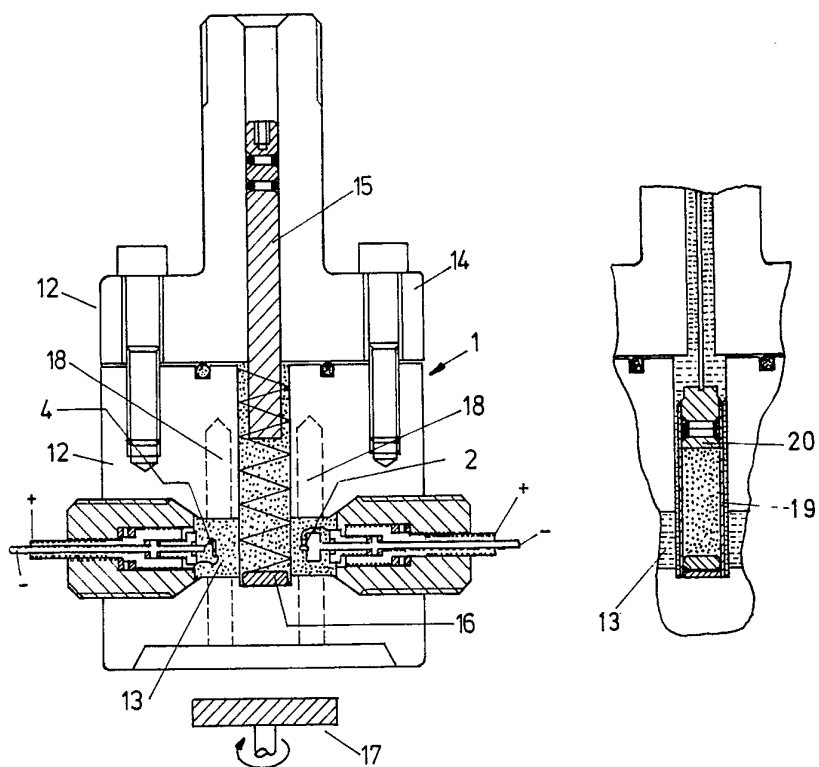


Fig. 2

Fig. 3

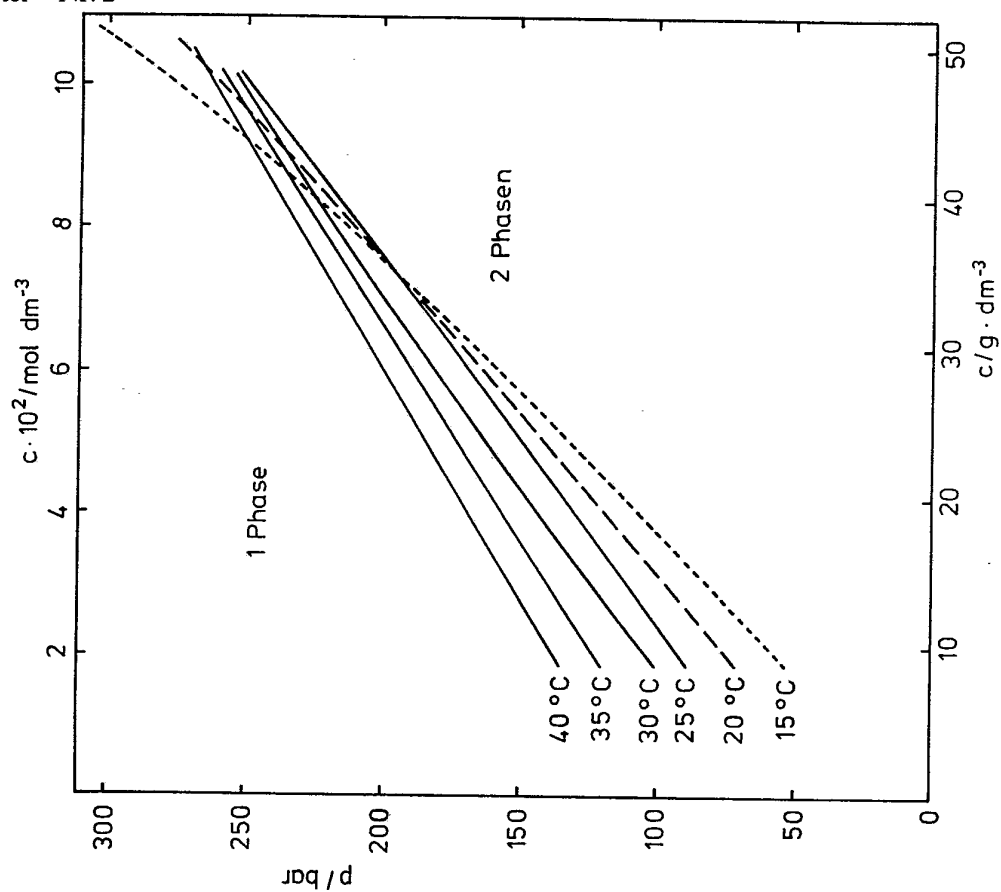


Fig. 5

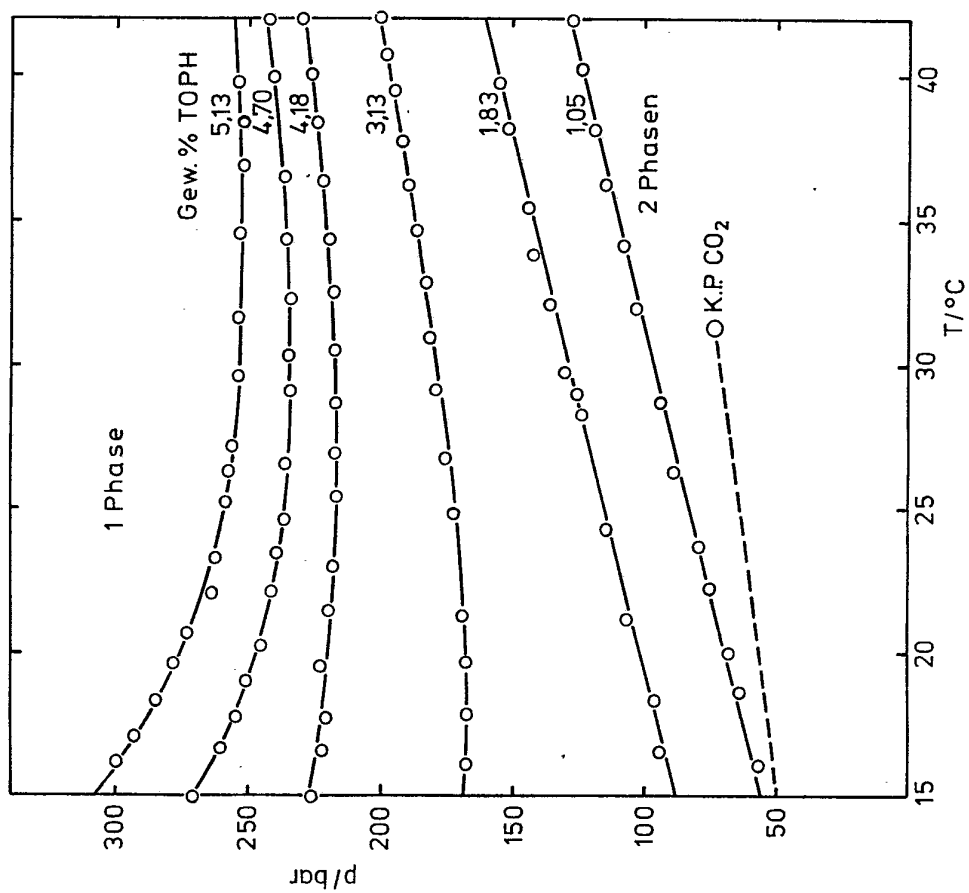


Fig. 4