
Extraktion

mit überkritischem Kohlendioxid

Steffen Wilhelm, Hans Häring*

Abstract

Im vorliegenden Artikel wird der „grüne“ Prozess der Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid präsentiert. Es werden überkritische Fluide im Allgemeinen und überkritisches Kohlendioxid erläutert. Des Weiteren werden „Faustregeln“ für die Anwendung sowie eine Literaturrecherche für verschiedene Anwendungsfälle vorgestellt. Anschließend wird auf die Extraktion von Feststoffen näher eingegangen und ein kurzer Abschnitt zu den Verfahrenskosten dargestellt.

1 Einleitung

Die Extraktion (von lateinisch *extrahere* „herausziehen“) ist ein Verfahren zur Stofftrennung. Es kann dazu genutzt werden, ein homogenes Stoffgemisch auf Grund unterschiedlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften zu separieren.

Die „klassische“ Lösungsmittelextraktion arbeitet mit organischen Stoffen, wie z. B. Ethanol oder Aceton. Diese sind oft umwelt- und auch gesundheitsschädlich. Vor allem im Bereich Lebensmittel und Pharma müssen somit aufwendige Aufarbeitungsschritte an die Extraktion angeschlossen werden, um die Lösemittel vom Produkt möglichst rückstandsfrei abzutrennen.

Der Trend der letzten Jahre zeigt, dass die chemische Industrie, u. a. durch die Konkurrenz aus Asien, heutzutage unter einem verstärkten Wettbewerbsdruck steht. Gleichzeitig steigert sich das

Bewusstsein der Bevölkerung für gesunde, natürliche Nahrungsmittel und Kosmetik, was sich u. a. in der vermehrten Einführung von Bio-Produkten im Bereich der Nahrungsmittel zeigt. Zusätzlich erlässt die Legislative immer schärfere Anforderungen in Bezug auf Umwelt- und Verbraucherschutz.

Diesen Herausforderungen kann sich die Industrie nur stellen, in dem bestehende Prozesse intensiviert werden bzw. neue innovative Verfahren entwickelt werden. Im Bereich der Extraktion kann der Einsatz von überkritischem Kohlendioxid als „grünes“ Lösungsmittel einen nachhaltigen Beitrag zu produktionsintegrierten Umweltschutz leisten.

2 Überkritische Fluide

Zu Beginn stellt sich die Frage: Was ist ein überkritisches Fluid (SCF)? Für einen Reinstoff ist die Definition: Ein Fluid mit einer Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur und einem Druck größer als dem kritischen Druck. Etwas anschaulicher zeigt die folgende Abbildung: Der kritische Punkt befindet sich am oberen Ende der Dampfdruckkurve.

* Dr.-Ing. Hans Häring

Sigmar Mothes Hochdrucktechnik GmbH
Volmerstraße 7B
12489 Berlin
Tel.: 030 63 92 57 47
Fax.: 030 63 92 57 48
E-Mail: haering@mothes-hdt.de

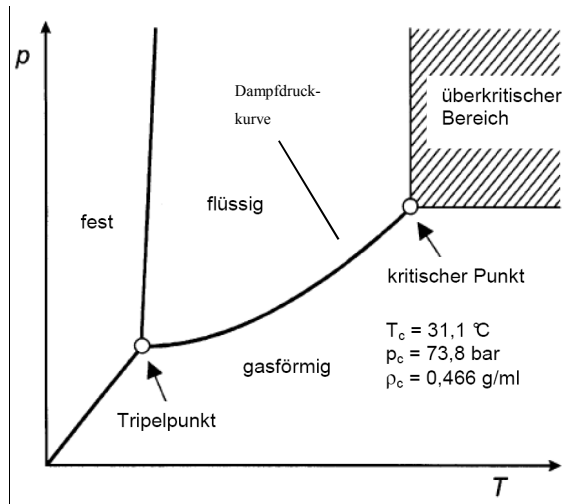


Abb. 1: Zustandsdiagramm Druck vs. Temperatur für CO₂ (Leitner, 1999)

Die krit. Daten können niedrig sein, wie z. B. für Helium mit ca. 2,3 bar und -267 °C. Es sind aber ebenso hohe Drücken und Temperaturen möglich, z. B. für Wasser ca. 221 bar und 374 °C. Weitere Werte für sind für ausgewählte Substanzen in folgender Abbildung dargestellt.

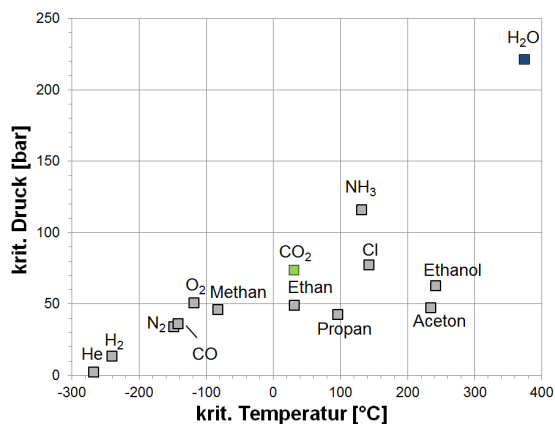


Abb. 2: Kritische Daten ausgewählter Stoffe (Häring, 2013)

Für das komplexe Thema der Betrachtung kritischer Daten bzw. der Phasengleichgewichte von Stoffgemischen wird auf die Fachliteratur verwiesen (Jessop u. Leitner, 1999 oder Brunner, 1994).

Zum weiteren Studium wird außerdem das Buch von Gupta u. Shim, 2007 empfohlen, die Autoren haben die Löslichkeiten von mehr als 780 Substan-

zen in überkritischem Kohlendioxid zusammengetragen.

Was charakterisiert ein überkritisches Fluid im Vergleich zu einem Gas oder einer Flüssigkeit? Ein überkritisches Fluid besitzt keine Oberflächenspannung und nimmt, wie ein Gas, den ganzen zur Verfügung stehenden Raum ein. Wie die folgende Abbildung darstellt, ist die Dichte sehr ähnlich zu der Dichte einer Flüssigkeit.

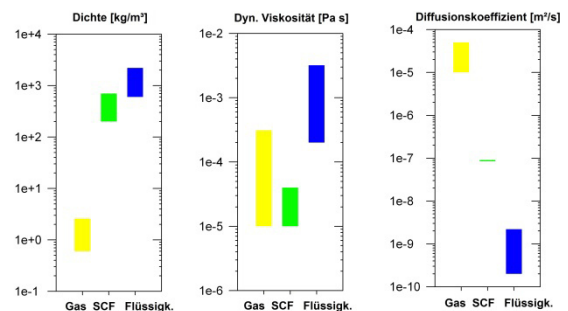


Abb. 3: Vergleich ausgewählter Eigenschaften von Gasen, überkritischen Fluiden und Flüssigkeiten (adaptiert von Baiker, 1999)

Die Viskosität hingegen ist wesentlich geringer als für eine Flüssigkeit. Daher ergeben sich höhere Diffusionskoeffizienten als in der Flüssigphase und somit höhere Stofftransportraten.

Abgeleitet von den Eigenschaften haben sich viele verfahrenstechnische Anwendungsfelder entwickelt, wie z. B.: (Beckmann, 2004; Eckert et al., 1996)

- Extraktion,
- Kristallisation,
- Partikelherstellung,
- Wärmeübertragung,
- Oberflächenreinigung,
- Imprägnierung,
- Färben,
- überkritische Fluidchromatographie,
- Reaktionstechnik.

3 *Überkritisches Kohlendioxid*

Für überkritische Fluide gibt es einzelne Anwendungen mit Propan, Pentan oder Hexan und Ammoniak aber im Allgemeinen ist CO₂ neben Wasser das am meisten eingesetzte Medium für überkritische Prozesse, da es die folgenden Vorteile bietet (Kruse u. Vogel, 2008):

- Relativ geringe kritische Daten
- Nicht brennbar und nicht giftig,
- Relativ kostengünstig
- Einfach zu beschaffen,
- Hohe Löslichkeit für viele Stoffe,
- Rückstandsfreie Abtrennung,
- Ist ausreichend vorhanden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Extraktion auch im nahekritischen Bereich mit reduzierten Temperaturen bis ca. 0,9 und reduzierten Drücken bis ca. 0,8 möglich ist (Stahl et al., 1987).

4 *Anwendungsgebiete überkritische Extraktion*

Im Laufe der Jahre gab es vielfältige Untersuchungen zur Löslichkeit von Stoffen in überkritischem Kohlendioxid. Darauf basierend wurden u. a. von Stahl et al., 1987 folgende „Faustregeln“ aufgestellt:

- Leicht extrahierbar (im Druckbereich bis 300 bar) sind lipophile Stoffe bis zu einer Molmasse von 300 ... 400 g/mol (z. B. Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester, Ketone).
- Funktionelle Gruppen wie –OH und –COOH machen die Extraktion schwer oder unmöglich.
- Nicht extrahierbar sind polare Substanzen, z. B. Zucker, Glykoside, Aminosäuren, Lecithine und polymere Verbindungen (Proteine, Cellulose, Polyterpene, Kunststoffe).
- Wasser ist in CO₂ schlecht löslich

- Fraktionierungen sind möglich, wenn Unterschiede in Molmasse, Dampfdruck oder Polarität der Substanzen vorliegen.

Überkritisches Kohlendioxid ist ein relativ schwaches Lösungsmittel. Das hat den Vorteil einer hohen Selektivität, kann aber den Prozess durch hohe notwendige Durchsätze oder Drücke unwirtschaftlich machen. Durch den Zusatz von Schleppmitteln (z. B. Alkohole, Hexan oder Aceton) können die Phasengleichgewichte bei der Extraktion bzw. bei der Phasenseparation u. U. positiv beeinflusst werden. Es muss aber berücksichtigt werden, dass somit ähnliche Probleme bezüglich der Produktreinheit wie bei der klassischen Extraktion mit Lösemitteln entstehen (Khaw et al., 2017).

Die folgende Tabelle ist eine Zusammenfassung einer Literaturübersicht von Stahl et al., 1987. Es werden ausgewählte Anwendungsfelder zur Extraktion mit überkritischem CO₂ dargestellt. Dabei werden die Bereiche Speiseöle, Fette, Wachse; Aromen, Gewürze und ätherische Öle; Weitere Isoprenoide; Alkaloide; Polymere; Holz; Kohle und Erdölprodukte und sonstige Anwendungen aufgelistet. Weiterhin wurde die Tabelle um den wachsenden Markt der Cannabis-Extrakte ergänzt.

Für ein weiterführendes Studium werden u. a. folgende Review-Artikel empfohlen: Kaiser et al., 2001 (Pharmazeutische Anwendungen von überkritischem CO₂), De Melo et al., 2014 (Analyse von nahezu 600 Artikeln zur SFE-Extraktion von Naturstoffen von 2000-2013) und Reverchon u. De Marco, 2006 (Extraktion von Naturstoffen).

Tab. 1: Literaturübersicht zur Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid

| Gas | Extraktions-Bedingungen | Extraktionsaufgabe | Quelle |
|--|--------------------------|---|--------------------------|
| Speiseöle, Fette, Wachse | | | |
| CO ₂ | 45-50 °C, 280-350 bar | Extraktion des fetten Öls aus gemahlene Kokosnüssen, Erdnüssen, Sojabohnen und Sonnenblumenkernen | Vitzthum u. Hubert, 1971 |
| CO ₂ | 90-200 °C, 200-245 bar | Desodorierung und Entsäuerung von Sojaöl und Palmfett durch Gegenstromextraktion in einer Kolonne | Zosel, 1973 |
| CO ₂ + Aceton | 69,6 °C, 132,5 bar | Abtrennung von Ölsäure aus einem Glycerid-gemisch durch Gegenstromextraktion in einer Glockenbodenkolonne | Peter et al., 1976 |
| CO ₂ | 20-50 °C, 200-700 bar | Extraktion der Saatöle aus Sojabohnen, Sonnenblumenkernen und Raps | Stahl et al., 1980 |
| CO ₂ | 31-150 °C, 72-1000 bar | Extraktion von Carnauba-, Bienen-, Woll- und Montanwachs sowie von Jobaöl | Stahl u. Quirin, 1982 |
| CO ₂ | 80 °C, 200 bar | Fraktionierung von Butterfett, Anreicherung kurzkettiger Triglyceride im Extrakt, langkettiger Triglyceride im Rückstand | Kaufmann et al., 1982 |
| CO ₂ | 50-80 °C, 500-1000 bar | Extraktion von Baumwollsamem | List et al., 1984 |
| CO ₂ | 20-100 °C, 150-500 bar | Extraktion von rohem Montanwachs | Braun et al., 1984 |
| Aromen, Gewürze und ätherische Öle | | | |
| CO ₂ | 22 °C, 63 bar | Gewinnung von Aromakonzentraten aus frischen homogenisierten Früchten (Äpfel, Orangen, Birnen und Fruchtsäften) | Schultz u. Randall, 1970 |
| CO ₂ | 45-50 °C, 315-400 bar | Extraktion von Harz, ätherischem Öl, α- und β-Säuren aus lufttrockenem Hopfen, dann Extraktion der Tannine mit feuchtem CO ₂ | Vitzthum et al., 1971 |
| CO ₂ | flüssig | Extraktion vorwiegend leichtflüchtiger Gewürz- und Aromastoffe aus 20 versch. Naturprod., z. B. Kalmus, Anis, Nelken, Ingwer, Koriander, Lorbeerblätter, Petersilie, Kamille, Eukalyptusblätter | Prokopczuk, 1974 |
| CO ₂ | 40 °C, 70-300 bar | Extraktion von Kamillenblüten mit Extraktfraktionierung durch stufenweise Abscheidung | Stahl u. Schütz, 1978 |
| CO ₂ | 20-40 °C, 90-250 bar | Extraktion der thermolabilen Pyrethrine aus Pyrethrumblüten | Stahl u. Schütz, 1980 |
| CO ₂ | 0-40 °C, 80-200 bar | Herstellung von konzentrierten Extrakten aus Frischpflanzen, insbesondere aus Küchenkräutern, z. B. Dill, Estragon, Zwiebeln, Cassisknospen, Mimosenblüten | Schütz et al., 1981 |
| CO ₂ | 34 °C, 90 bar | Extraktion von Fliederblüten | Calame u. Steiner, 1982 |
| CO ₂ | 40 °C, 300 bar | Extraktion von Zitronenschalen | Calame u. Steiner, 1982 |
| CO ₂ | 0-10 °C, 80 bar | Extraktion von Wacholderbeeren, Hopfenblüten und Ingwerwurzeln | Moyler, 1984 |
| CO ₂ | 40-80 °C, 70-100 bar | Kontinuierliche Deterpenierung von Citrusölen durch Gegenstromextraktion in einer Füllkörperkolonne | Gerard, 1984 |
| CO ₂ | 10-100 °C, 30-150 bar | Löslichkeits- und Abscheidungsverhalten von ätherischen Ölen sowie Möglichkeiten zur Fraktionierung | Stahl u. Gerard, 1985 |
| Weitere Isoprenoide | | | |
| CO ₂ + Ethanol | 40-50 °C, 80-200 bar | Herstellung von feinst verteilten Carotinoiden | Best, 1979 |
| CO ₂ + Aceton | 40 °C, 70-300 bar | Löslichkeitsverhalten von Caotinoiden, Mikroextraktion von Karotten, Tomatenmark, Algen und Paprika in dir. Kopplung mit Dünnschicht-CT | Gerard, 1980 |
| CO ₂ | 40 °C, 81 bar | Extraktion von Kiefern- und Tannenholz, Extraktabscheidung in 3 Fraktionen: Harzsäuren, Fettsäuren, Terpinol | Fremont, 1980 |
| CO ₂ | 40 °C, 120/320 bar | Extraktion von Paprika in 2 Stufen 1.: 120 bar Extraktion der Scharfstoffe (Capsaicin) und der freien Fettsäuren 2.: 320 bar Extraktion der Farbstoffe (Capsanthin) | Coenen u. Hagen, 1983 |
| CO ₂ | 40 °C, 80-200 bar | Quantitative Bestimmung der Löslichkeit von Steroiden, Ermittlung des Zusammenhangs zwischen chemischer Struktur und Löslichkeit | Stahl u. Glatz, 1984 |
| Alkaloide | | | |
| CO ₂ | 50-70 °C, 250-1000 bar | Extraktion von Nikotin aus Tabak mit eingestelltem Wassergehalt von 15-25 % | Roselius et al. 1970 |
| CO ₂ + H ₂ O | 40-80 °C, 120-180 bar | Entcoffiniierung von Kaffeebohnen mit wassergesättigtem CO ₂ , Adsorption des Coffeins an Aktivkohle in flüssigem CO ₂ | Zosel, 1970 |
| CO ₂ | 45 °C, 400 bar | Extraktion der Aromastoffe aus schwarzem Tee mit trockenem CO ₂ , dann Extraktion des Coffeins mit feuchtem CO ₂ , Aromaübertragung auf bereits entcoffinierte Teeblätter | HAG, 1972 |
| CO ₂ + H ₂ O | 20 °C, 40 °C, 70-200 bar | Extraktion von Thebain aus Papaver bracteatum Lindl., CHF ₃ zeigt ein besseres Lösungsvermögen und ein höhere Selektivität als CO ₂ | Stahl u. Willing 1980 |
| Polymere | | | |
| CO ₂ | 40-80 °C, bis 1000 bar | Löslichkeitsverh. von Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat und Polystyrol | Schröder u. Arndt 1976 |
| CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ | 40-160 °C, bis 2000 bar | Extr. von Polyethylen, Polystyrol und Polyethylenglycol, Betrachtung von Löslichkeitsparametern | King, 1984 |
| CO ₂ , C ₂ H ₄ , CHF ₃ , CClF ₃ | 40-130 °C, 150-450 bar | Extraktion von Polyacrylamid, Polystyrol, Polyoxymethylen, Polypropylen und Polyethylen, Abtrennung von Monomeren, Oligomeren, Wasser und Lösungsmitteln | Braun, 1984 |

Tab. 1: (Fortsetzung)

| | | | |
|--|---|--|------------------------------|
| Holz | | | |
| CO ₂ | 35-60 °C, 100-620 bar | Extraktion von Harzen und Fettsäuren aus Kiefernholz und Wachs aus Tannennrinde | McDonald et al., 1983 |
| Kohle und Erdölprodukte | | | |
| CO ₂ | 55 °C, 135 bar | Kreosotöl (subst. Phenole + Carbonsäuren) und Paraffine; aus diesem Extrakt werden in einer Stoffaustauschkolonne mit CO ₂ Kreosotöl + niedere KW selektiv von höheren Paraffinen + 1-Olefinen abgetrennt | Eisenbach, 1981 |
| CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ | T >> T _c , p >> p _c | Aufarbeitung von Altöl zu wiederverwendungsfähigen Schmiermitteln durch Gegenstromextraktion in Füllkörperkolonne und mehrstufige Abscheidung | Coenen, 1982 |
| Verschiedenes | | | |
| CO ₂ | 55,5 °C, 170 bar | Regenerierung von Adsorbentien, z. B. Entfernung von Phenol aus einer Aktivkohlesäure | Modell, 1974 |
| CO ₂ | 35-65 °C, 103-172 bar | Trennung von Ethanol/Wasser-Mischungen | Paulaitis, 1981 |
| CO ₂ | 100 °C, 120-280 bar, | Extraktion von PCB aus Transformatorenöl (Siliconöl) | De Filippi, 1982 |
| CO ₂ | 50-120 °C, 90-280 bar | Extraktion von adsorbiertem Alachlor aus Aktivkohle | |
| CO ₂ | 60 °C, 100-350 bar | Entfernung von Pestizidrückständen aus Drogen, z. B. von DDT und HCH aus Senesblättern | Stahl u. Gau, 1984 |
| CO ₂ | 95 °C, 155 bar, | Abtr. von Ethanol aus wässrigen Lösungen | Brunner u. Kreim, 1985 |
| | 60 °C, 150 bar | Abtr. von Butanol, Glycerin, Ethylenglykol und Essigsäure aus wässrigen Lösungen | |
| CO ₂ | 40, 50 and 60 °C, | Cannabis-Öl Extraktion im Labormaßstab | Da Porto et al., 2012 |
| | 250, 300 and 350 bar | | |
| CO ₂ | 40-80 °C, 200-400 bar | Extraktion von funktionalen Ölen aus Cannabis-Samen | Tomita et al., 2013 |
| CO ₂ | 42, 53, 61 °C, | Löslichkeitsuntersuchungen zu nicht psychoaktiven Cannabis-Substanzen CBG und CBD in scCO ₂ | Perrotin-Brunel et al., 2010 |
| | 113-206 bar | | |

5 Feststoff-Extraktion

Im folgenden Abschnitt wird der generelle Aufbau einer Anlage zur überkritischen Batch-Extraktion von Feststoffen dargestellt.

Die Förderung des Kohlendioxids kann dabei mit einem Kompressor oder mit einer Pumpe erfolgen. Da die Pumpe den Vorteil geringerer Investkosten und einer besseren Durchflussregelung hat, wird im folgenden Abschnitt der Einsatz einer Pumpe vorgestellt. Für Details zum Kompressor-Betrieb wird auf *Brunner, 1994* verwiesen.

Für geringe CO₂-Durchsätze ist es möglich, dass im Abscheider abgetrennte CO₂ in die Atmosphäre zu entspannen. Bereits im Dauer-Laborbetrieb ist es aber ökonomisch und ökologisch notwendig, das CO₂ zu recirculieren. Für solch eine Kreislaufweise ist ein Verfahrensfliessbild in folgender Abbildung dargestellt.

Das CO₂ liegt im Tank als Flüssiggas bei Umgebungstemperatur mit einem Dampfdruck von ca. 57 bar vor. Um ein Verdampfen des Kohlendioxids

beim Saughub der Pumpe zu vermeiden, ist nach dem Tank ein Vorkühler installiert, der das flüssige CO₂ unterkühlt. Der Druckaufbau des Kohlendioxids wird durch eine Pumpe erreicht. Das CO₂ wird danach mit einem Vorwärmer erhitzt und somit in den überkritischen Zustand gebracht.

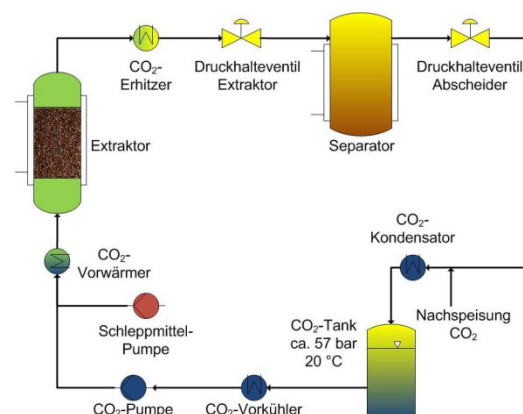


Abb. 4: Verfahrensfliessbild Feststoff-Extraktionsanlage mit CO₂-Pumpe und Kreislaufführung

Im Extraktor wird das Stoffgemisch (vor Versuchsbeginn) mit Hilfe eines Einsatzkorbes vorgelegt. Im Betrieb durchströmt das überkritische Kohlendioxid den beheizten Extraktor bzw. den Einsatzkorb. Dabei werden die löslichen Bestandteile extrahiert und durch den CO₂-Strom mittransportiert. Das Raffinat verbleibt im Extraktor.

Um eine Phasentrennung zwischen CO₂ und Extrakt zu realisieren, findet eine Druckentspannung am Druckhalteventil des Extraktors statt. Ebenso kann die Phasentrennung durch Erhöhen der Temperatur durchgeführt werden (CO₂-Erhitzer).

Aufgrund der verringerten Löslichkeit des Kohlendioxids im Separator, trennt sich das Extrakt vom gasförmigen Kohlendioxid und fällt aus. Das angefallene Extrakt kann am Boden des Separators über ein Ventil abgelassen werden. Der Druck im Separator kann über das Abscheider-Druckhalteventil eingestellt werden.

Das unbeladene CO₂ wird nach dem Separator über einen Kondensator verflüssigt und in den Vorlagebehälter zurückgeleitet.

Beim Ablassen von Extrakt aus dem Separator können geringe Mengen an CO₂ ausgeschleust werden, diese müssen von Zeit zu Zeit über die Nachspeisung nachgeführt werden.

Zur Veranschaulichung ist in der folgenden Abbildung eine 1 Liter (Extraktvolumen) Standard Basic Anlage der Firma Sigmar Mothes Hochdrucktechnik GmbH (HDT) dargestellt.

Wenn mit Schlepplösung gearbeitet werden soll, wird dieses mit Hilfe einer Pumpe vor dem CO₂-Vorwärmer dosiert.

Eine weitere Anlagenkonfiguration, ist der Einbau mehrerer Separatoren, welche unter verschiedenen Prozessbedingungen betrieben werden. Dadurch kann eine Fraktionierung des Extrakts realisiert werden. Dies ist z. B. mit dem Advanced-Modul der Firma HDT möglich.



Abb. 5: Extraktionsanlage Sigmar Mothes Hochdrucktechnik, 1 l - Standard - Basic – Modul

Wegen der „Economy of Scale“ betragen die Extraktor-Volumina im großtechnischen Maßstab üblicherweise mehrere Kubikmeter. Überdies, werden dann meistens mehrere Extraktoren in einer Anlage verschaltet. Für weitere Details wird auf die Fachliteratur verwiesen (Brunner, 1994).

6 Verfahrenskosten

Oft wird bei der CO₂-Extraktion pauschal argumentiert, das Verfahren sei zu kostenintensiv. Dem kann widersprochen werden, jeder Anwendungsfall muss separat betrachtet werden. Prof. Brunner hat dazu 2009 ein Übersichtsdiagramm veröffentlicht, welches in folgender Abbildung dargestellt ist.

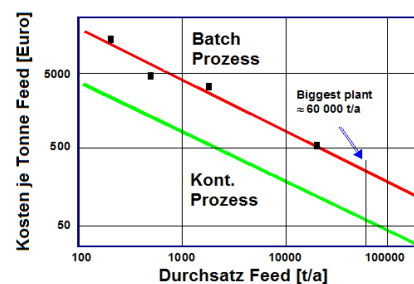


Abb. 6: Kostenschätzung zur überkritischen Extraktion, Brunner, 2009

In dem Diagramm sind die Kosten für einen überkritischen Batch-Prozess (Feststoff-Extraktion mit Einsatzkorb) und für einen überkritischen kontinuierlichen Prozess (Flüssig-Feed und Extraktion in einer Kolonne) an Hand von Literaturdaten gegenübergestellt. Auf Grund der vielen Parameter, wie z. B. Extraktions-Druck, CO₂-Durchsatz und Prozesstemperaturen, wird solchen Schätzungen laut *Brunner, 2009* eine Genauigkeit von ca. +/- 30 % gegeben. Im Rahmen der Ungenauigkeiten sind die Kosten je Tonne Feed für die überkritische Extraktion in etwa eine lineare Funktion des Feed-Durchsatzes.

Zusammenfassend kann mit Hilfe dieses Diagramms überschlägig abgeschätzt werden, welche Kosten-Größenordnung für die überkritische Extraktion zu erwarten ist.

Literatur

Baiker, 1999

Baiker, A., Chem. Rev., 99, 453-473, 1999

Beckman, 2004

Beckman, E. J., J. of Supercritical Fluids, 28, 121-191, 2004

Best et al., 1979

Best, W. et al., Deutsche Offenlegungsschrift 29 43 267 (BASF AG), Anmeldung 1979

Braun u. Schmidt, 1984

Braun, G., Schmidt, H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 891, 1984

Braun, 1984

Braun, G., Chem. Ing. Tech. 56, 856, 1984

Brunner u. Kreim, 1985

Brunner, G., Kreim, K.: Chem. Ing. Tech. 57, 550, 1985

Brunner, 1994

Brunner, G., Gas Extraction, 1994, Springer New York

Brunner, 2009

Brunner, J., J. of supercritical fluids 47, 574-582, 2009

Calame u. Steiner, 1982

Calame, J. P., Steiner, R.: Chem. Ind. 399, 1982

Coenen u. Hagen, 1983

Coenen, H., Hagen, R., Gordian 83, 164, 1983

Coenen u. Rinza, 1982

Coenen, H., Rinza, P., Chem. Ing. Tech. 54, 386, 1982

Da Porto et al., 2012

Da Porto, C., Voinovich, D., Decorti, D., Natolino, A., J. of

Supercritical Fluids, 68, 45-51, 2012

De Filippi, 1982

De Filippi, R. O., Chem. Ind. 390, 1982

De Melo et al., 2014

De Melo, M. M. R., Silvestre, A. J. D., Silva, C. M., J. of supercritical fluids, 92, 115-176, 2014

Eckert et al., 1996

Eckert, C. A., Knudson, B. L., Debenedetti, P. G., Nature, 383, 313-318, 1996

Eisenbach u. Niemann, 1981

Eisenbach, W., Niemann, K., Erdöl u. Kohle 34, 296, 1981

Fremont, 1980

Fremont, H. A., US-Patentschrift 4 308 200 (Champion International Corp.), Anmeldung 1980

Gerard, 1980

Gerard, D.: Diplomarbeit, Saarbrücken, 1980

Gerard, 1984

Gerard, D., Chem. Ing. Tech., 56, 794, 1984

Gupta u. Shim, 1997

Gupta, R. B., Shim, J.J., Solubility in Supercritical Carbon Dioxide, CRC Press, 1997

HAG, 1972

British Patent Specification 1 333 362 (HAG AG), Anmeldung 1972

Häring, 2013

Häring, H., Dissertation, TU Dresden, 2013

Jessop and Leitner, 1999

Jessop, P. G., Leitner, W., Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids, Wiley-VCH, Weinheim, 1999

Kaiser et al., 2001

Kaiser, C. S., Römpf, H., Schmidt, P., C., Pharmazie, 56, 12, 2001

Kaufmann et al., 1982

Kaufmann, W., Biernoth, G., Frede, E., Merk, W., Precht, D., Timmen, H., Milchwissenschaft 37, 92, 1982

Khaw et al., 2017

Khaw, K.-Y., Parat, M. O., Shaw, P. N., Falconer, J. R.: Molecules, 22, 1186, 2017

King, 1984

King, J. W., Polym. Mat. Sci. Eng. 51, 707, 1984

Kruse und Vogel, 2008

Kruse, A., Vogel, H., Chem. Ing. Techn., 80, 911-917, 2008

Leitner, 1999

Leitner, W., Topics in Current Chemistry, 206, 107-103, 1999

List et al., 1984

List, G. R., Friedrich, J. P., Pominski, J., JAOCS 61, 1847, 1984

McDonald et al., 1983

McDonald, E. C., Howard, J., Bennett, B., Fluid Phase Equil 10, 337, 1983

Modell, 1974

Modell, M., US Patent 4 124 528 (Arthur D. Little Inc.),
Anmeldung 1974

Moyler, 1984

Moyler, D. A., Perf. Flavor. 9, 109, 1984

Paulaitis et al., 1981

Paulaitis, M. E., Gilbert, M. C., Nash, C. A., Paper presented at
the 2. World Congr. Of Chem. Eng., Montreal, 1981

Perrotin-Brunel et al., 2010

Perrotin-Brunel, H., Kroon, M. C., van Roosmalen, M. J.E., van
Spronsen, J., Peters, C. J., Witkamp, G.-J., J. of Supercritical
Fluids, 55, 2, 603-608, 2010

Peter et al., 1976

Peter, S., Brunner, G., Riha, R., Fette, Seifen, Anstrichm. 78,
45, 1976

Prokopczuk, 1974

Prokopczuk, A., F., Izv. Piscev. Technol. 3, 7, 1974

Reverchon u. De Marco, 2006

Reverchon, E., De Marco, I., J. of supercritical fluids, 38, 2,
146-166, 2006

Roselius et al., 1970

Roselius, W., Vitzthum, O., Hubert, P., Deutsche Patentschrift
20 43 537 (Studienges. Kohle mbH), Anmeldung 1970

Schröder u. Arndt, 1976

Schröder, E., Arndt, K.-F., Z. Polym. Forsch. 27, 135 u. 141,
1976

Schultz u. Randall, 1970

Schultz, W. G., Randall, J. M., Food Technol. 24, 1282, 1970

Schütz, E. et al., 1981

Schütz, E. et al., Deutsche Offenlegungsschrift 31 19 454 (SKW
Trostberg AG), Anmeldung 1981

Stahl et al., 1980

Stahl, E., Schütz, E., Mangold, H. K.: J. Agric. Food Chem. 28,
1153, 1980

Stahl et al., 1987

Stahl, E., Quirin, K.-W., Gerard, D., Verdichtete Gase zur
Extraktion und Raffination, Springer Verlag, Berlin, 1987

Stahl u. Gerard, 1985

Stahl, E., Gerard, D., Perf. Flavor 10(2), 29, 1985

Stahl u. Glatz, 1984

Stahl, E., Glatz, A., Fette, Seifen, Anstrichm. 86, 346, 1984

Stahl u. Quirin, 1982

Stahl, E., Quirin, K.-W., Deutsche Offenlegungsschrift 32 07
914 (SKW Trostberg AG), Anmeldung 1982

Stahl u. Rau, 1984

Stahl, E., Rau, G., Planta med. 171, 1984

Stahl u. Schütz, 1978

Stahl, E., Schütz, E., Arch. Pharm., 311, 992, 1978

Stahl u. Schütz, 1980

Stahl, E., Schütz, E., Planta med. 40, 12, 1980

Stahl u. Willing, 1980

Stahl, E., Willing, E., Pharma Ind. 42, 1136 (1980)

Tomita et al., 2013

Tomita, K., Machmudah, S., Quitain, A. T., Sasaki, M., Fukuza-
to, R., Goto, M., J. of Supercritical Fluids, 79, 109-113, 2013

Vitzthum et al., 1971

Vitzthum, O., Hubert, P., Sirtl, W., Deutsche Patentschrift 21 27
618 (HAG AG), Anmeldung 1971

Vitzthum u. Hubert, 1971

Vitzthum, O., Hubert, P., Deutsche Offenlegungsschrift 21 27
596 (HAG AG), Anmeldung 1971

Zosel, 1970

Zosel, K., Deutsche Patentschrift 20 05 293 (Studienges. Kohle
mbH), Anmeldung 1970

Zosel, 1973

Zosel, K., Deutsche Offenlegungsschrift 23 32 038 (Studienge-
sellschaft Kohle mbH), Anmeldung 1973