

Trennung der Fraktion „Vorlauf“ vom rohen Pfefferminzöl

Von

Chr. Veltshev, D. Damyanov, P. Dragostinov und K. Manolov

Aus dem Institut für Lebensmittelindustrie, Plovdiv, Bulgarien

(Eingegangen am 12. Juni 1973)

Separation of the Forerun Fraction from Crude Peppermint Oil

The static parameters of a column for rectification of crude peppermint oil were established theoretically and experimentally by using a model mixture of cineole and menthale. The isobaric equilibrium diagram was studied at $p = 3999 \text{ N/m}^2$ (30 Torr).

Das durch Wasserdampfdestillation erhaltene rohe Pfefferminzöl ist nicht unmittelbar für industrielle Zwecke zu verwenden. Darum werden alle unerwünschten Komponenten durch Rektifikation entfernt. Die erste Fraktion dieser Prozedur ist der sogenannte „Vorlauf“. Sie enthält vor allem niedermolekulare Nicht-terpenverbindungen und Terpenkohlenwasserstoffe. In dieser Fraktion geht 1,8-Cineol als Hauptbestandteil über. In der hochsiedenden Fraktion bleiben Sauerstoff-terpenverbindungen, Sesquiterpene und höhermolekulare Stoffe.

Die Trennung des „Vorlaufs“ wird in periodisch oder kontinuierlich arbeitenden Rektifikationskolonnen durchgeführt. Zur Zeit gibt es keine theoretische Methode zur Berechnung der statischen Parameter der beiden Arten von Rektifikationskolonnen. Um ein mathematisches Modell der Rektifikationskolonne herzuleiten, wurde erstens ein Modellgemisch, das aus zwei Hauptkomponenten des rohen Pfefferminzöles bestand, untersucht. Zweitens wurden die Gleichgewichtskurven bei konstantem Druck für das Modell- und Realgemisch experimentell aufgestellt.

Experimenteller Teil

Die wichtigsten Bestandteile des realen Gemisches (rohes Pfefferminzöl) sind: 1. (Niedersieder oder Vorlauf): Cineol 7%, Limonen 3%, β -Pinen 2%, α -Pinen 1,5%, β -Myrcen 0,8%, Camphen 0,5%, Octanol 0,8%, undefiniert 1,1%. Der Hauptbestandteil ist das Cineol, das die höchste Siedetemperatur hat; darum wurde es in Übereinstimmung mit der Theorie^{1, 2} als Hauptkomponente ausgewählt. 2. (Hochsieder): Menthol 39%, Men-

thon 21%, Menthofuran 7,3%, Menthylacetat 6,3%, *iso*-Menthon 3,5%, *iso*-Menthol 0,7%, undefiniert 3%. Der Hauptbestandteil des Hochsieders ist das Menthol, das die tiefste Siedetemperatur hat und damit die Bedingungen für eine Hauptkomponente befriedigt^{1, 2}.

Die Untersuchungen wurden mit einem aus Cineol und Menthol bestehenden Modellgemisch sowie mit einem aus der Fraktion „Vorlauf“ und dem Hochsieder bestehenden Realgemisch, durchgeführt. Die Gleich-

Tabelle 1. *Konzentration des Cineols (niedrigsiedende Komponente) in der flüssigen und in der Gasphase des Modell- und des Realgemisches bei konstantem Druck $p = 3999 \text{ N/m}^2$*

	Konzentration Mol%				Siedetemp. des Gemisches $t', \text{ }^\circ\text{C}$	Aktivitätskoeff. $\gamma_1 \quad \gamma_2$	
	flüssige Phase		Gasphase				
	x'	$a = x' \pm \varepsilon$	y'	$a = y' \pm \varepsilon$			
Realgemisch	13,60	13,08—14,12	37,60	36,98—38,22	114,8		
	18,03	17,42—18,64	47,52	46,92—48,22	111,0		
	24,16	23,56—24,73	57,51	56,90—58,12	103,4		
	27,00	26,31—27,69	64,00	63,49—64,51	100,4		
	36,60	35,98—37,22	70,67	70,04—71,30	93,8		
	48,78	48,10—49,46	82,78	82,17—83,37	84,2		
	61,28	60,77—61,79	88,95	88,30—89,60	80,2		
	74,64	74,01—75,27	93,00	92,38—93,68	78,6		
		x	$a = x \pm \varepsilon$	y	$a = y \pm \varepsilon$	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	
Modellgemisch	7,45	7,01—7,86	26,30	25,62—27,18	114,5	0,995	0,911
	17,45	16,95—19,75	50,92	50,30—50,54	106,0	0,997	0,909
	30,00	29,39—30,61	72,30	71,72—72,88	100,8	1,103	1,103
	35,01	34,49—35,53	76,52	76,01—77,03	97,5	1,103	1,106
	51,03	50,49—51,53	87,21	86,58—87,84	89,4	1,101	1,107
	62,31	61,68—62,94	92,00	91,35—92,65	85,3	1,091	1,107
	70,01	69,42—70,60	94,00	93,82—95,18	84,3	1,085	1,108
	75,00	74,31—75,69	96,22	95,55—96,89	83,1	1,013	1,109
	84,00	83,33—84,67	97,52	97,03—98,01	82,0	1,011	1,111

gewichtskurven wurden mit dem Othmerschen Apparat aufgestellt; der Apparat für Probenahme wurde auf den Arbeitsdruck des industriellen Prozesses, 3999 N/m^2 (30 Torr), eingestellt. Da bei größeren Mentholkonzentrationen bei Raumtemperatur das Kondensat erstarrt, wurde das Kühlwasser mit einem Thermostat auf $33\text{—}35 \text{ }^\circ\text{C}$ geregelt.

Die Analyse der Proben wurde mit einem Gaschromatograph Modell GV (Carlo Erba) durchgeführt. Als fester Träger wurde Chromosorb (W), als feste Phase — Carbowax 20 M — 10%, als Trägergas Stickstoff ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) und als Brenngas Wasserstoff ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) verwendet. Die Temperatur der Kolonne beim Einspritzen war $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ergebnisse und Diskussion

Der experimentell gefundene Gehalt für die realen und Modellmischungen ist in der Tab. 1 enthalten. Aus diesen Daten wurden die Gleichgewichtskurven berechnet.

Die Konzentration der niedrigsiedenden Komponente in der Gasphase (für das Realgemisch y' , für das Modellgemisch y) steht mit der Konzentration (x' bzw. x) in der flüssigen Phase nach Ausgleichsrechnung³ in folgendem Zusammenhang:

$$y' = \frac{x'}{0,258 + 0,69x'} \quad (\text{gültig für } x' = 0\text{—}80\%)$$

$$y' = \frac{x'}{0,330 + 0,656x'} \quad (\text{gültig für } x' = 80\text{—}100\%)$$

$$y = \frac{x}{0,234 + 0,650x} \quad (\text{gültig für } x = 0\text{—}64\%)$$

$$y = \frac{x}{0,108 + 0,902x} \quad (\text{gültig für } x = 64\text{—}100\%).$$

Wegen des spezifischen Charakters der Gleichgewichtskurven wurde die Korrelation durch empirisch gefundene und nicht durch thermodynamisch abgeleitete Gleichungen gegeben.

Das in der Tab. 1 gegebene Sicherheitsintervall $a = x \pm \varepsilon$ bzw. $a = y \pm \varepsilon$ wurde durch statistische Bearbeitung der experimentellen Daten erhalten. Der Koeffizient ε ist durch $\varepsilon = \frac{tS}{\sqrt{n}}$ gegeben,

wo mit t ein Faktor, der statistischen Tabellen entnommen wird, mit S der empirische Standard und mit n der Freiheitsgrad bezeichnet wird.

Der systematische Fehler für die in der Tab. 1 dargelegten Angaben wurde wie folgt abgeschätzt:

a) Das Integral $j = \int_0^1 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1$ wurde graphisch gelöst; nach Einsetzen der entsprechenden Werte wurde für $j = -100$ erhalten.

b) Ob ein systematischer Fehler gemacht wird, ist aus dem Vergleich der Zahlen D und I zu erkennen. Sie stellen ein Verhältnis zwischen den Größen dar, das aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

$$D = \frac{100 |j|}{|\Sigma|} = \frac{100 |-100|}{2900} \approx 3,45; \quad I = \frac{150 |\Theta|}{T_{\min}} = \frac{150 \cdot 40}{351} \approx 17;$$

wo $|\Sigma|$ der absolute Wert des Integrals j ist. Mit Θ wurde die maximale Differenz zwischen den Siedetemperaturen beider Komponenten der Modellflüssigkeit und mit T_{\min} die Siedetemperatur der niedrigsiedenden Komponente in $^{\circ}\text{K}$ bezeichnet.

c) Wenn die Bedingung $D < I$ erfüllt ist, kann man annehmen, daß kein systematischer Fehler gemacht wurde.

Auf Grund der gewonnenen Resultate kann man schließen:

Die Eigenschaften des ausgewählten Modellsystems Cineol—Menthol bezüglich des Gleichgewichtsdiagramms weichen bis 5% von den Eigenschaften des realen Gemisches ab.

Das Gleichgewichtsdiagramm des Modellgemisches ist bei niedrigem Druck ideal.

Literatur

¹ E. Hala, I. Pik, W. Frid und O. Wilim, *Ravnovesie mezhdu zhidkost'yu i parom*. Moskau. 1962.

² W. Kafarow, *Osnovy masoperedatschi*, Moskau. 1972.

³ A. Goloweiko, *Matemat. obrabotka na opitni danni*. Sofia. 1962.

⁴ L. Rumschiskii, *Matemat. obrabotka rezultatov eksperimenta*. Moskau. 1971.

*Hauptassistent. Chr. Veltshev
Lehrstuhl für Prozesse und Apparate
Boulevard Lenin 26
Plovdiv
Bulgarien*