

A szuperkritikus fluidum extrakció kísérleti és matematikai modellezése

TDK dolgozat

Készítette: Csépany Péter,
MSc II. évf. vegyészmérnök hallgató

Témavezető: Dr. Simándi Béla,
egyetemi tanár

2011

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom, amiért ez a dolgozat megszülethetett első sorban Simándi Béla Tanár úrnak, aki lehetőséget biztosított számomra a laboratóriumi munkavégzéshez, illetve szakmai tanácsaival támogatott. Köszönet illeti még Guillermo Mateos Valverde ERASMUS hallgatót és Stela Jokic PhD hallgatót, akik segítségemre voltak a nagy mennyiségű kísérleti munka elvégzésében. Továbbá szeretném még hálámat kifejezni Benkéné Lődy Ilonának, aki nélkül a Vegyipari Műveletek laborban szinte lehetetlen lett volna dolgozni.

Tartalomjegyzék

1	BEVEZETÉS.....	5
2	JELÖLÉS JEGYZÉK	6
3	IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS	8
3.1	SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ.....	8
3.1.1	<i>Szuperkritikus állapot.....</i>	8
3.1.2	<i>Szén-dioxid tulajdonságai</i>	9
3.1.3	<i>Szilárd-folyadék extrakció</i>	11
3.1.4	<i>Szuperkritikus fluid extrakció.....</i>	12
3.1.5	<i>Szuperkritikus szén-dioxid extrakció</i>	13
3.2	KÍSÉRLETI NÖVÉNYEK.....	16
3.2.1	<i>Szójabab</i>	16
3.2.2	<i>Kukorica.....</i>	17
3.3	MODELLEZÉS.....	20
3.3.1	<i>Sovová modell.....</i>	20
3.3.2	<i>Modellparaméterek</i>	26
3.3.3	<i>Sherwood összefüggések</i>	30
4	ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	32
4.1	FELHASZNÁLT ANYAGOK.....	32
4.1.1	<i>Növények.....</i>	32
4.1.2	<i>Homok.....</i>	32
4.1.3	<i>Oldószerek</i>	32
4.2	FELHASZNÁLT MÓDSZEREK.....	33
4.2.1	<i>Aprítás.....</i>	33
4.2.2	<i>Szárazanyag-tartalom meghatározása</i>	33
4.2.3	<i>Kezdeti olajtartalom mérése Soxhlet-extrakcióval</i>	33
4.2.4	<i>Szemcseméret-eloszlás mérése</i>	34
4.2.5	<i>Sűrűség mérése.....</i>	36
4.2.6	<i>Szuperkritikus extrakció</i>	38
5	KÍSÉRLETEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK	40
5.1	EXTRAKCIÓS KÍSÉRLETEK.....	40
5.1.1	<i>Kezdeti kísérletek kukoricacsíra olajjal és homokkal.....</i>	40
5.1.2	<i>Kísérletek szójababbal.....</i>	42
5.1.3	<i>Kísérletek szójaolajjal és homokkal</i>	45
5.2	MODELLEZÉS.....	48

5.2.1	<i>Növényi olaj szuperkritikus extrakciójának modellezése</i>	48
5.2.2	<i>Impregnált homok szuperkritikus extrakciójának modellezése</i>	50
5.3	ÚJ SHERWOOD ÖSSZEFÜGGÉS	55
5.3.1	<i>Kukoricacsíra olaj-homok kísérletek</i>	55
5.3.2	<i>Szójaolaj-homok kísérletek</i>	56
5.3.3	<i>Adatok egyszerre ábrázolva</i>	58
5.4	ÖSSZEFOGLALÁS	61
6	IRODALOMJEGYZÉK	63

1 Bevezetés

Napjainkban a kor elvárása az, hogy egyre jobb minőségű termékeket állítsanak elő a gyártók. A szuperkritikus szén-dioxid alkalmazása növényi kivonatok extrakciójához egy lehetőség lehet ehhez. Az ilyen típusú extrakcióval előállított anyagokról általánosságban elmondható, hogy jobb tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a hagyományos oldószeres extrakció termékei. Ez köszönhető többek között az alacsony műveleti hőmérsékletnek, illetve a termék teljes oldószermentességének.

A szuperkritikus fluidum extrakciós (SFE) eljárás ipari alkalmazásának elterjedéséhez nagyban hozzájárulhat az, hogy a műveletet egyre pontosabban képesek vagyunk leírni modelljeinkkel. A hagyományos oldószeres extrakcióhoz képest egy SFE eljárás műveleti paraméterei jóval összetettebbek, és jobban befolyásolják az extrakt mennyiségi és minőségi tulajdonságait. Ez az oka annak, hogy pontos, univerzálisan használható modellre van szükség az eljárás tervezéséhez.

A Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék félüzemi SFE berendezésén az évek folyamán már számos növény extrakcióját hajtották végre. Ezeknek az extrakciós kísérleteknek a modellezésére a Sovová modellt találták a legalkalmasabbnak. Más empirikus és félempirikus modellekkel ellentétben a Sovová és munkatársai által kidolgozott modellben az illesztett paraméterek valós fizikai paraméterekből számíthatók.

A Sovová modell egyik nagyon fontos paramétere a fluid fázisra jellemző anyagátadás, amit leginkább a Sherwood összefüggésből számolnak ki. Az összefüggés a Sherwood-, a Reynolds- és a Schmidt-számok között teremt kapcsolatot. Azonban nincs általánosan elfogadott összefüggés a három dimenziómentes szám között. Továbbá megállapítottam, hogy az irodalmi példákban a szerzők az empirikusan illesztett konstans értékekhez növényi extrakciós kísérletek adatait használták fel, tehát pórusos mátrix jelenlétében adtak becslést a felületen zajló eseményről.

Én a munkám során célul tűztem ki, hogy egy pórusmentes anyagról történő szuperkritikus növényi olaj extrakciót fogok végrehajtani, hogy egy jobb becslést adhassak a Sherwood összefüggésre. Amely új összefüggésben már biztosan nem fognak keveredni a belső és külső anyagátadás hatásai, így feltehetően egy jobb minőségű modellezést tesz majd lehetővé.

2 Jelölésjegyzék

a	az egyenes meredeksége
A_E	az extraktor keresztmetszete (m^2)
a_p	szilárd anyag térfogatra vonatkoztatott fajlagos felület (m^2/m^3)
a_t	töltettérfogatra vonatkoztatott fajlagos felület (m^2/m^3)
b	az egyenes tengelymetszete
d	szita lyukméret (mm)
d_0	a jellemző szemcseméret (mm), amelyhez $L=36,8\%$ szitamaradék tartozik
D_{12}	az oldható komponensek diffúziós tényezője az oldószerben (m^2/s)
d_p	a szemcseméret (mm)
d_{sv}	felületi-térfogati átmérő (mm)
g	nehézségi gyorsulás (m/s^2)
h	az extraktor magasság koordináta (m)
h_0-h_i	manométer kitérés a Hofsäss-féle légpiknométer esetén (m)
H_E	extraktor magasság (m)
H_t	töltetmagasság az extraktorban (m)
J	fajlagos extrakciós sebesség ($kg/(m^3s)$)
J^*	dimenziómentes extrakciós sebesség (-)
k_f	az anyagátadási tényező a fluid fázisban (m/s)
k_s	anyagátadási tényező a szilárd fázisban (m/s)
L	a szitamaradvány-összeg (%) ami a szitálási eredményekből számítható
M_1	a oldott anyag molekula tömege (g/mol)
M_2	a szén-dioxid molekula tömege (g/mol)
$\dot{m}_f$	a szén-dioxid tömegárama (kg/s)
m_i	a Hofsäss-féle légpiknométerbe bemért anyag tömege (kg)
m_s	a bemért extrakciós töltet tömeg (kg)
n	az egyenletességi tényező (-), az RRB szemcseméret-eloszlás paramétere
N_A	Avogadro-szám ($6 \cdot 10^{23}$ db)
p	nyomás (bar)
p_0	légtörnyomás (Pa)
q	a felületen lévő könnyen oldható anyaghányad (kg/kg)
Q	Sovová modell dimenziómentes modellparamétere (-)
R	univerzális gázállandó, értéke: $8,314$ ($J/(mol K)$)
Re	Reynolds szám (-)
S	Sovová modell dimenziómentes modellparamétere (-)
Sc	Schmidt szám (-)
Sh	Sherwood szám (-)
t	idő (s)

T	hőmérséklet (°C)
u_s	az üres oszlopra vonatkozó áramlási sebesség (m/s)
V_0-V_i	a bemért anyag térfogata a Hofsäss-féle légpiknométer esetén (m ³)
V_{AB}	Hofsäss-féle légpiknométer A és B jel közötti mérő térfogata (m ³)
V_m	moláris térfogat (m ³ /mol)
V_{mg}	a gömbnek feltételezett molekulák moláris térfogata (m ³ /mol)
x	az oldható anyag koncentrációja a szilárd vázanyagban (kg/kg)
x_0	a kezdeti koncentráció a növényi vázanyagban (kg/kg)
x_f	az oldható anyag koncentrációja a szilárd szemcsék felületén (kg/kg)
y	az oldható anyag koncentrációja a szuperkritikus fluidumban (kg/kg)
y^*	az adott nyomáshoz és hőmérséklethez tartozó telítési koncentráció (kg/kg)
Y	dimenziómentes extrakciós hozam (-)
Y_E	extrakciós hozam (%)
Z	dimenziómentes hosszkoordináta (-)
Z_c	kompresszibilitás (-)
Z_k	dimenziómentes hossz koordináta feltételhez(-)

Görög betűk

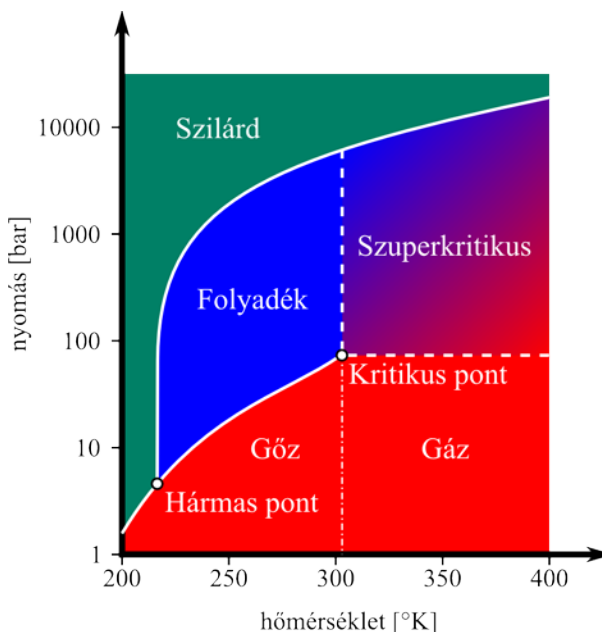
Γ	az ún. gammafüggvény, lásd (4-5) egyenlet
δ	halomsűrűség (kg/m ³)
ε	a töltet fajlagos hézagtérfogata (m ³ /m ³)
η	viszkozitás (Pa · s)
ρ_f	a szuperkritikus fluidum sűrűsége (kg/m ³)
ρ_r	a redukált szén-dioxid sűrűség (kg/m ³)
ρ_s	a szilárd vázanyag sűrűsége (kg/m ³)
σ_1	a szén-dioxid molekula átmérője (m)
σ_2	az oldott anyag molekula átmérője (m)
τ	minimális extrakciós idő (s)
ϑ	dimenziómentes idő (-)
ϑ_k	dimenziómentes idő feltételhez(-)

3 Irodalmi összefoglalás

3.1 Szuperkritikus extrakció

3.1.1 Szuperkritikus állapot

Szuperkritikus állapotról akkor beszélünk, ha a hőmérséklet és a nyomás egyaránt átlépte a kritikus értékét. A kritikus hőmérséklet definíció szerint azt jelenti, hogy ennél a hőmérsékletnél magasabban tartva a rendszert a nyomás növelésével nem érhető el a folyadék állapot. Általában ezzel a fogalommal a gőz/gáz közötti különbség definiálásánál találkozunk. Gáz az a kritikus hőmérsékleténél magasabb hőmérsékletű anyag, amely a nyomás emelésével nem kondenzálható. Ezen hőmérséklet felett a fázisátalakulások a következőképpen zajlanak le a nyomás emelésével nullától indulva: gáz-szuperkritikus-szilárd, ahogy az 1 ábrán látható.



1. ábra: A szén-dioxid fázisdiagramja

A kritikus nyomás definíciója ehhez hasonlóan az a nyomás, ami felett a rendszer pusztán a hőmérséklet változtatásával nem forralható el. Ezen nyomás fölött a hőmérséklet abszolút nullától való emelésével a következő átalakulások történnek: szilárd-folyadék-szuperkritikus.

A szuperkritikus állapotú anyagnak számos jó tulajdonságát ismerjük, amelyek kifejezetten hasznosak lehetnek egy extrakciós műveletnél. Mivel a folyadék-szuperkritikus és gáz-szuperkritikus fázisváltozások úgy történnek, hogy közben az állapotváltozók folytonos függvénnyel írhatóak le, ebből azonnal következik, hogy a szuperkritikus állapotú anyag tulajdonságai a gázok és a folyadékok tulajdonságai között fognak elhelyezkedni. Ez jól látszik a 1. táblázat adataiból, illetve a 2. ábra tartalmazza a szén-dioxidra vonatkozó azonos sűrűséggel rendelkező p-T állapot párokat. Ezeknek az azonos sűrűségű vonalaknak a szaggatott vonallal rajzolt szuperkritikus fázishatárokon nincs törésük.

1. táblázat: A szuperkritikus anyagok jellemző fizikai-kémiai tulajdonságai [1]

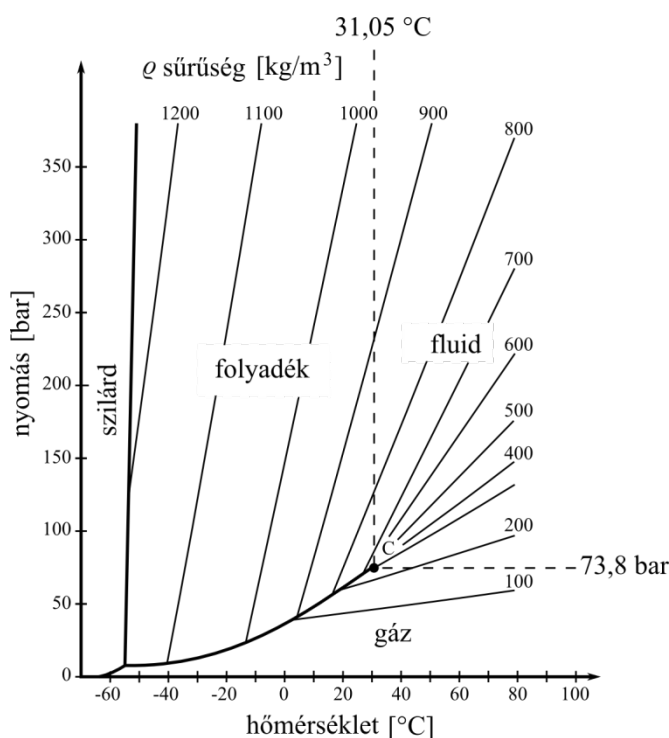
Fázisállapot	Gáz	Szuperkritikus	Folyadék
Sűrűség [kg/m ³]	1	200-900	~1000
Viszkozitás [cm ² /s]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
Diffúziós állandó [Pa*s]	10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁵

3.1.2 Szén-dioxid tulajdonságai

Napjainkban sokat hallani a szén-dioxidról a médiában, mint az első számú ellenségről, a Földi élet szempontjából. Amíg a kutatók azon vitatkoznak, hogy a globális felmelegedésben valójában mekkora szerep jut annak a szén-dioxidnak, melyet az emberiség juttatott a légkörbe az ipari forradalom óta eltelt több mint kétszáz évben, érdemes más szempontból is vizsgálni ezt a vegyületet. Ha a világ vezetői megállapodnak a szén-dioxid raktározásáról (Carbon Capture and Storage [2]) gyakorlatilag korlátlan mennyiségben fog rendelkezésünkre állni. Így érdemes elgondolkodni olyan technológiák kifejlesztésén, amelyek ezt a szinte ingyenesen hozzáférhető anyagot hasznosítják. Ahhoz, hogy új technológiák kifejlesztésén, illetve a meglévők korszerűsítésén gondolkodhassunk,

mindenképpen tisztában kell lennünk a szén-dioxid fizikai és kémiai tulajdonságaival.

Már a szuperkritikus technológiai megvalósítások kezdetén egy színvonalas szabadalmat adott be Kurt Zosel, amely méretét tekintve igen terjedelmes volt, a szuperkritikus anyagok lehetséges alkalmazásairól. Ezeket a lehetséges felhasználási módokat első sorban a szuperkritikus állapotban tapasztalható kémiai és fizikai tulajdonságok ismeretére alapozva tudta kidolgozni. Ma már tudjuk, hogy az általa javasolt több mint



2. ábra: A szén-dioxid sűrűsége a p-T állapotdiagramon [1]

30 alkalmazási mód közül a legtöbb a gyakorlatban is megvalósult ipari méretekben [3].

A szén-dioxid Földünk oxidatív atmoszférájához viszonyítva inert gáznak tekinthető, mivel mély energia szintű, maximálisan oxidált állapotban van. Ennek megfelelően kémiai reakciókban csak erősen korlátozott számban vesz részt. A legfontosabb reakciója a vízben való kémiai oldódása, amely egy egyensúlyi folyamat. A szén-dioxid legfontosabb kémiai és fizikai konstansait a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat: A szén-dioxid legfontosabb konstansai [4]

Paraméter		
Moláris tömeg	44,010	g/mol
Kritikus hőmérséklet	30,98	°C
Kritikus nyomás	73,77	bar
Kritikus sűrűség	467,6	kg/m ³
Hármaspont hőmérséklete	-56,55	°C
Hármaspont nyomása	5,18	bar

Az 1. ábra mutatja a szén-dioxid fázisállapot diagramját. Itt látható, hogy miért érdemes szuperkritikus oldószerként alkalmazni. A kritikus hőmérséklet műveleti szempontból fontosabb, mint a kritikus nyomás, mivel ez korlátozó tényező lehet, ha hőre érzékeny anyaggal dolgozunk. Ez az egyik oka annak, hogy az SFE műveleteknél előszeretettel alkalmazzák a szén-dioxidot. További fontos jó tulajdonságai:

- nem toxikus,
- nem tűzveszélyes,
- gázokénál nagyobb viszkozitású,
- folyadékoknál kisebb sűrűségű.

Az Európai Unióban az Európa Tanács 88/344/EEC számú rendelete tartalmazza az élelmiszerek és élelmiszer adalékok extrakciójánál használható oldószereket, és szabályozza azok használatát. Hazánkban az Európai Unió gyakorlatát követve a Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-88/344 előírása tartalmazza az élelmiszerek előállításakor felhasználható oldószereket. Az előírás szerint az oldószerek három csoportba sorolhatók. Az első csoportba tartoznak a jó gyártási gyakorlat (GMP) előírásainak betartásával korlátlanul alkalmazható oldószerek, melyeket a 3. táblázatban soroltam fel.

3. táblázat: GMP- technológiában korlátlanul használható oldószerek [5]

Szuperkritikus oldószerek	Folyékony oldószerek
Propán	etanol ^a
Bután	etil-acetát
Szén-dioxid	aceton
Dinitrogén-oxid	víz ^a

^a: az etanol és a víz extrakciós oldószerként korlátozás nélkül alkalmazható és tartalmazhat pH beállításra szolgáló anyagokat

Ennek megfelelően, ha olyan technológiákat alkalmazunk az iparban, melyek valamilyen hagyományos oldószert szén-dioxidra cserélnék le, akkor az esetleges többlet beruházási és működtetési költségeket az elmaradó környezetvédelmi bírságok ellensúlyozzák. Továbbá akár oldószermaradványtól mentes és így értékesebb termékek állíthatók elő.

3.1.3 Szilárd-folyadék extrakció

A szilárd-folyadék vagy más néven a diffúziós extrakció, a folyadék-folyadék extrakcióhoz hasonlóan, a diffúziós vegyipari műveletek közé sorolható. A művelet során a szilárd vázanyagban levő anyagokat nyerjük ki a vázanyagon kívüli oldószerrel. Általában és esetünkben is a szilárd vázanyag növényi eredetű. Az ebből kinyert anyagokat, melyek most a használt oldószerben vannak, további műveleteket (bepárlás, kristályosítás, folyadék-folyadék extrakció) alkalmazva tisztítjuk.

A diffúziós extrakció esetében egy fázis van jelen, melynek egy része a vázanyagon kívül, a másik a vázanyagon belül található és az egyensúly beállása a két rész koncentráció-kiegyenlítődésséig tart. Matematikailag egzakt módon a diffúzió folyamatát a Fick egyenletek írják le [6].

$$\text{Fick I. törvénye: } \frac{dn_i}{dt} = -D_i \cdot A \cdot \frac{dc_i}{dx}$$

ahol:

D_i : a diffúziós együttható (m^2/s),

n : mólszám (mol),

t : idő (s),

A : felület (m^2),

c : koncentráció (mol/m^3),

x : helykoordináta (m).

A Fick által kidolgozott törvény szilárd-folyadék extrakcióra lett felírva, azonban gyakorlati szempontból ez megegyezik a szuperkritikus fluidum-szilárd extrakcióval.

3.1.4 Szuperkritikus fluid extrakció

A szilárd-fluid extrakció és a szilárd-folyadék extrakció között az egyik legfontosabb különbség, hogy míg az előzőnél beavatkozási lehetőségünk adott oldószer mellett csak a hőmérséklet változtatásában van, addig a szuperkritikus fluid extrakciónál (SFE) változtatható az oldószer tulajdonsága a hőmérséklettel, a nyomással, esetleg segéd oldószer hozzáadásával. Ennek megfelelően a szuperkritikus extrakció számos előnnyel rendelkezik:

- A felhasznált oldószernek többsége olcsó, és a szuperkritikus állapot jellemzői miatt nyomáscsökkentéssel könnyedén elválaszthatóak a kioldott anyagtól.
- A nyomás és a hőmérséklet változtatásával az extrahálószer oldóképessége széles tartományban, folyamatosan változtatható, így nem csak szelektív kioldás, de szelektív szeparáció is megvalósítható.
- A választott oldószer kritikus hőmérsékletétől függően általában közel szobahőmérsékleten végezhetünk extrakciót, így kevésbé illékony és hőérzékeny anyagok is kivonhatóak.
- A hagyományos extrakciós eljárásoktól eltérően a termék mentes az egészségre káros szerves oldószerektől, így értékesebb.
- Az extrakció és a szétválasztás során az inert atmoszféra védelmet nyújt az oxidációs károsodás ellen.

Bár a szuperkritikus technológia üzemeltetési költsége alacsony, az alkalmazott nagy nyomás miatt magas a beruházási költsége. További hátránya a szuperkritikus oldószereknek, hogy oldóképességük többnyire elmarad a szerves oldószerek oldóképességétől.

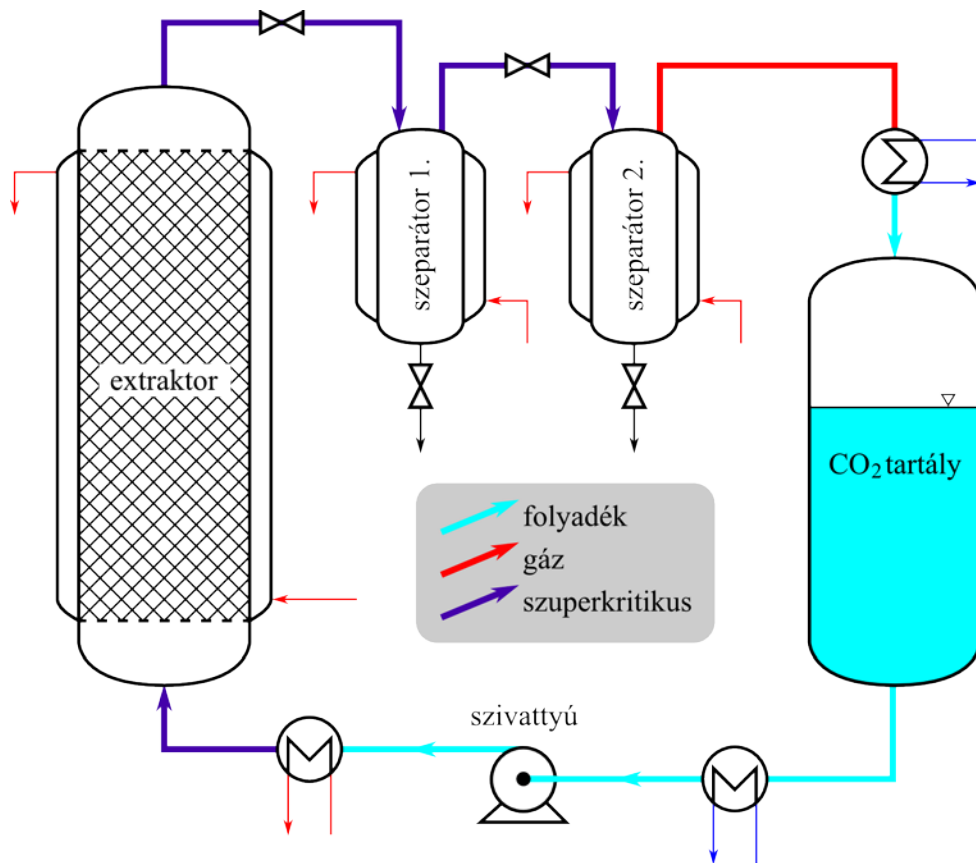
A szuperkritikus extrakciónak számos alkalmazása ismert. SFE műveleteket alkalmaznak az élelmiszeriparban különböző élvezeti cikkek előállítására, káros-, íz- és illatanyagok kivonására. A gyógyszeriparban szuperkritikus oldószereket használnak természetes hatóanyagok kinyerésére gyógynövényekből, oldószerként vagy antiszolvensként gyógyszerhatóanyagok, illetve biológiailag lebontható polimerek

mikronizálására, hatóanyagok polimer vázba történő kapszulázására, valamint polimer-, illetve fehérjekeverékek frakcionálására és sterilizálására. A kozmetikaipar számára ugyancsak szuperkritikus extrakcióval állítják elő a zsíros, olajos anyagokat, természetes színezékeket, valamint illatanyagokat. Az eddig felsorolt ipari alkalmazásokon kívül a környezetvédelem is eredményesen alkalmazza ezt az eljárást, szennyezett talaj, szennyvíz tisztítására. A vegyiparban többek között fáradt olaj, aktív szén, katalizátor regenerálására, valamint különböző elválasztási műveletekre is sikeresen alkalmazzák a szuperkritikus extrakciót [7-11].

3.1.5 Szuperkritikus szén-dioxid extrakció

Az ipari megvalósításai a szuperkritikus szén-dioxid drogextrakciónak többnyire szakaszos megoldásúak. Ennek egyértelmű oka a készülék belső nyomása. Nehezen lehet megoldani a szilárd anyag folyamatos beadagolását a nagy nyomású térbe, bár vannak próbálkozások a művelet félfolyamatossá tételére. Ilyen működő üzemekkel rendelkező technológia a kávé koffeinmentesítését szolgálja. A műszaki problémát úgy oldották meg, hogy az extraktor fölé és alá egy-egy kisebb kolonna darabot építettek be. Ezeket a kisebb kolonna darabokat pedig kettős szeleprendszerrel látták el, így lehetőség van azokat az extraktorhoz kapcsolni, illetve attól elszeparálni, a fokozatos töltésnél és ürítésnél [12].

Egy hagyományos szakaszos extraktort ábrázol a 3. ábra. Ennek a működtetése úgy zajlik, hogy először feltöltik az extraktort az előkészített szilárd droggal, majd lezárják azt. A szén-dioxidot egy folyadékszivattyú juttatja az extraktor belsejébe, oly módon, hogy a szivattyú előtt hűtik, utána pedig fűtik az anyagáramot. Erre azért van szükség, hogy a szuperkritikus fázisátalakulás semmiképpen se tudjon a szivattyúban megtörténni, mert az kavitációt okozna. Az extraktorban végighalad a fluidum, és a szilárd anyagból kioldja az oldható vegyületeket. Az extraktorból szuperkritikus oldat távozik, amely anyagáram egy nyomáscsökkentő szelepen veszít a nyomásából. Így lecsökken a fluidum oldóképessége és anyag válik ki belőle az első szeparátorban, amely hidrociklonként működik, tehát szeparálja a kiváló anyagot a fluidum oldattól. A továbbra is szuperkritikus állapotban lévő oldat a második szeparátor előtti szelepen veszít annyi nyomást, hogy a szén-dioxid gáz formába alakuljon át. Ez a gáz utána attól függően, hogy meg van-e oldva a recirkuláltatása, kerülhet a környezetbe, vagy egy kondenzátor segítségével vissza a folyadék tartályba. Az ipari méretű üzemeknél minden esetben recirkuláltatják a szén-dioxidot.



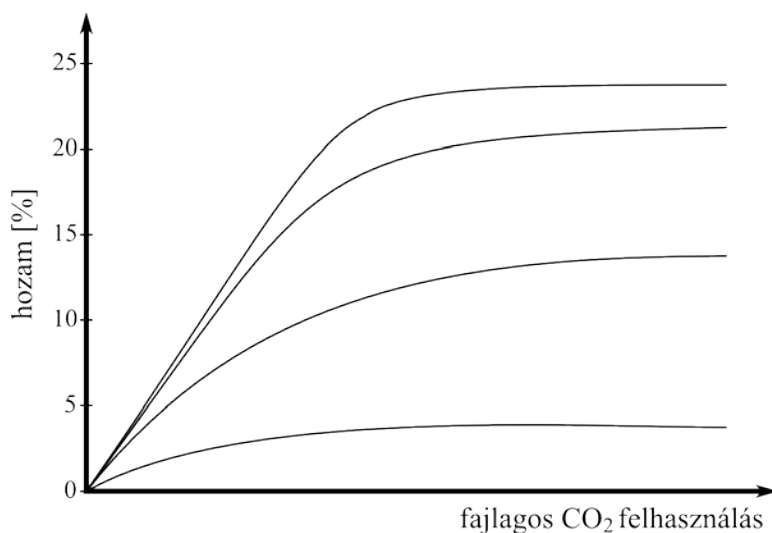
3. ábra: Szakaszos működésű extraktor és az anyagáramok fázisállapotai [1]

A dupla szeparátor alkalmazása természetesen nem kötelező, lehetséges olyan művelet is ahol csak egy szeparátor van beépítve a rendszerbe. A szeparátorokból történő extrakt elvétel történhet folyamatos vagy szakaszos megoldással. Az eljárás fontos előnye még, hogy a művelet bármikor megállítható az ábrán fel nem tüntetett szelepek zárásával, majd kívánság szerint folytatható. Miután a szilárd anyag kimerült, a rendszert nyomásmentesíteni kell, hogy a drog kicserélhetővé váljon a friss alapanyaggal.

Másik lehetséges megoldás lehet az eljárás folyamatossá tételére, ha több extraktort alkalmazunk a művelethez. Bevett gyakorlat a három extraktoros kialakítás, ugyanis ilyenkor nem csak a folyamatos extrakció biztosítható, hanem a nagyjából egyenletes oldatkonzentráció is [13].

Az egy extraktoros hagyományos értelemben vett szuperkritikus extrakció néhány tipikus extrakciós hozamgörbét mutatja 4. ábra. Az, hogy a görbének van-e egy lineárisnak mondható kezdeti szakasza, avagy csak egy telítési görbéről beszélünk, attól függ, hogy az extrahált drog oldható anyagtartalma milyen részben található a részecskék felületén, illetve

azok belsejében, egy nehezebben hozzáférhető állapotban. A lineáris szakasz megléte arról tanúskodik, hogy van a részecskék felületén könnyen oldható anyag.



4. ábra: Tipikus extrakciós görbék [1]

Annak bizonyítására, hogy az SFE eljárás nem csak labor és félüzemi körülmények között használatos, a 4. táblázatban feltüntettem a jelentős kapacitással rendelkező üzemfajtákat. A számokból látható, hogy az üzemek a szakaszos és folyamatos üzemű működés határán teljesítenek volumenüket tekintve. Néhány tízezer tonna éves kapacitás fölött mindenképpen a folyamatos működésű eljárás válik gazdaságossá.

4. táblázat: A szuperkritikus extrakció legfontosabb nagyipari alkalmazásai [10]

Alapanyag	Extraktum	Üzemi kapacitás (t/év)
lepárlási maradék	olaj	100 000
kávé	koffein	50 000
rizs	növényvédőszer	30 000
tea	koffein	10 000
dohány	nikotin / aroma	10 000
komló	aroma / keserűanyagok	10 000
tojás	koleszterin	1 000
fűszerek	aroma/lecitin	100-500
gyógynövények	aktív hatóanyagok	100-500

3.2 Kísérleti növények

3.2.1 Szójabab

A szója termesztése az ősidőkbe nyúlik vissza. Már i.e. 5000-ben is termesztették az ősi Kínában. A FAO meghatározása alapján inkább tekinthető olajos magvának, mint hüvelyesnek. Latin neve: *Glycine max* L. A faj besorolását tekintve a *Fabales* rend, *Fabaceae* család, *Faboideae* alcsalád, *Glycine* nemzetségébe tartozik.

Elsődleges felhasználása állati eledelként történik, mivel a növény fehérjetartalma igen nagy. Összevetve más állati takarmányokkal, egységnyi területre vetítve a szójával lehet az egyik legtöbb fehérjét megtermelni. Ezen felül emberi fogyasztásra is természetesen alkalmas. Ez egyik felhasználási módja szójatej gyártása, amelyet laktózérzékeny emberek is fogyaszthatnak. Szójatejből készítik egyébként a tofut, amely a távol keleten igen nagy népszerűségnek örvend. Továbbá készíthető még a szójából fermentációs lépés után szójaszós, amelynek felhasználása szintén a távol keleti konyhában igen elterjedt. Ezért nem véletlen, hogy a világ legnagyobb szójabab importőre Kína. A világ termelési adataiba az 5. táblázat nyújt némi betekintést.

5. táblázat: A világ szójabab termelése 2008-ban [14]

Ország	Termelés [millió t/év]
USA	80,50
Brazília	59,90
Argentína	46,20
Kína	15,50
India	9,00
Paraguay	6,80
Kanada	3,30
Bolívia	1,60
Európai Unió	0,60
Világon összesen	230,90

Maga a növény anatómiai felépítését tekintve igen különböző méretekkel rendelkezhet. A magassága 20 cm-től az egy méteresig változhat. A növény termését, szárát és leveleit apró barna vagy szürke szőrök borítják. Az összetett levelei négy kisebb levelet tartalmaznak, amelyek egyenként 6-15 cm hosszúra és 2-7 cm szélesre nőnek. A kifejllett

szója növény a leveleit ledobja. Apró alig észrevehető önbeporzós virágai a levél szárak tövéből nőnek és fehér, rózsaszínű, vagy lila színűek lehetnek. A bab hüvelyek 3-5-ösével nőnek csomókban, és hüvelyenként 2-5 babszemet tartalmaznak, melyek mérete 5-11 mm átmérőjű lehet, ahogy az az 5. ábrán látható.



5. ábra: Szója növény és termése

Felhasználását tekintve körülbelül 85%-át a világon termelt szójababnak szójaliszt és szójaolaj előállításra használják. Ehhez nagyrészt hagyományos oldószeres extrakciós műveletet alkalmaznak. Az extrahált vázanyagból készül a szójaliszt. A bab maga 38-45%-ban tartalmaz fehérjét és kb. 20%-ban olajat. A szójalisztból elsősorban állati takarmány lesz. Míg az olajat háztartásokban alkalmazzák sütő olaj formában, esetleg részleges hidrogénezésnek vethetik alá [15].

3.2.2 Kukorica

A kukorica Amerikából származik. A majáknak és az olmékoknak köszönhetően i.e. 1700 – i.e. 1250 szinte az egész kontinensen elterjedt. A világ többi részén csak a 15-16. században találkozhattak vele, köszönhetően az európai gyarmatosítóknak. Latin neve: *Zea mays* L. A faj rendszertani besorolását tekintve a *Poales* rend, *Poaceae* család, *Panicoideae* alcsalád, *Andropogoneae* törzs, *Zea* nemzetségébe tartozik.

A növény felépítése a 6. ábrán látható. A növény csöves szára változó méretű szakaszokra tagolódik, össz méretét tekintve 2-3 m-t érhet el. Ezen szakaszok találkozásánál kezdődnek a növény levelei, amelyek 50-100 cm hosszúra és 5-10 cm szélesre nőhetnek. A nőstény virágzat, és így maga a kukoricacső, a középmagasan található levelek tövéből

nőnek. A hím virágzat a növény legtetején található a szár végén. A kukorica termés színét tekintve igen változatos lehet: feketés, kékes, lila, zöld, piros, fehér és sárga.



6. ábra: A kukorica növény és termése

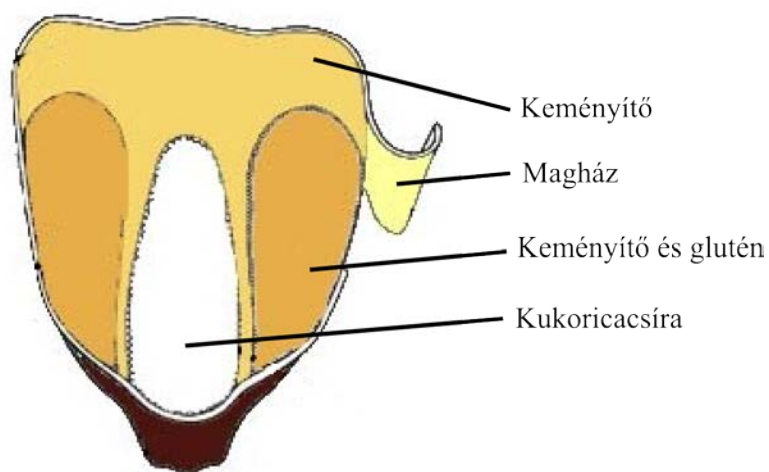
A termés összetételét tekintve igen változatos lehet. A nagyobb cukortartalmú fajtákat elsősorban emberi fogyasztásra szánják. Azonban napjainkban, az egyre inkább terjedő bioüzemanyagok korában, fontos szerep jut a kukorica keményítőtartalmának is. Mivel fermentációs feldolgozásával alkohol állítható elő, amellyel biztosítható a benzin kötelező bioetanol tartalma. A 6. táblázatban nem véletlen, hogy az USA az első helyen szerepel az éves termelési statisztikában. Ugyanis igen jelentős mennyiségű bioetanolt állítanak elő kukorica bázison az országban.

6. táblázat: A világ kukorica termelése 2008-ban [14]

Ország	Termelés [millió t/év]
USA	333,02
Kína	163,12
Brazília	51,23
Mexikó	20,2
Indonézia	17,63
India	17,3

Franciaország	15,3
Argentína	13,12
Dél Afrikai Köztársaság	12,05
Ukrajna	10,49
Világon összesen	817,11

A kukoricaszemek felépítése a 7. ábrán látható. Magának a szemnek az egyetlen élő része a kukoricacsíra, amely gazdag fehérjékben és olajokban. Olajtartalma elérheti a 40 %(m/m)-ot is. Ezért abban az esetben, ha olajt akarunk nyerni belőle, először préselni szokás egy vagy több lépésben, majd azt követheti az oldószeres extrakció [16].



7. ábra: A kukoricaszem felépítése

3.3 Modellezés

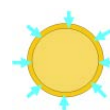
3.3.1 Sovová modell

A szuperkritikus extrakció matematikai leírására már sokan dolgoztak ki különböző modelleket és módszereket. Ezek között találhatóak olyanok, amelyek csak pusztán matematikai képletekkel próbálják leírni a műveletet, illetve olyanok, mint a Sovová által kidolgozott modell, amely fizikai értelmet is ad az illesztett paramétereknek. A modellezés matematikájáról, illetve gyakorlati kivitelezéséről Dr. Nagy Bence PhD értekezésében lehet igen részletesen olvasni. Munkám során részben az általa kidolgozott modellezési gyakorlatot követve jártam el [17].

A Sovová modell szerint a szuperkritikus extrakció matematikai leírása során feltételeznünk kell, hogy a töltet homogén és izotróp, valamint a vázaanyagban egyenletesen oszlik el az oldható anyag. Az oszlop teljes hosszában a szemcseméret-eloszlás, a hőmérséklet és a nyomás állandó, a nyomásesés elhanyagolható. A belépő oldószer oldott anyag mentes. A Sovová modell szerint aprításkor a külső felületen levő sejtek felszakadnak, így a hatóanyag egy része (q hányada) a részecskék külső felületén (szabadon) van és egyszerű oldással extrahálható. A hatóanyag másik része ($1-q$) a szemcsék belsejében marad, ahonnan csak diffúzióval jut a szemcse felületére.

Az extrakció az alábbi részfolyamatokból áll:

Az oldószer diffúziója a szilárd szemcse körül kialakult filmen keresztül;



Az oldószer behatolása a szemcse pórusaiba;



A komponensek oldódása;



Az oldat diffúziója a szemcse felületéhez;



Anyagátadás a külső felületről a fluid fázis belsejébe.



A részfolyamatok közül bármelyik lehet a sebesség-meghatározó lépés, ami az egész extrakció sebességét meghatározza.

A töltet egy dV térfogatú elemében átadott anyagmennyiség a következő mérlegegyenletekkel írható le [18-22]:

$$-\rho_s(1-\varepsilon)dV\frac{\partial x}{\partial t} = J(x,y)dV \quad (1)$$

$$\rho_f \varepsilon \cdot dV \frac{\partial y}{\partial t} + \rho_f u_s dV \frac{\partial y}{\partial h} = J(x,y)dV \quad (2)$$

ahol:

J	fajlagos extrakciós sebesség (kg/(m ³ s)),
x	az oldható anyag koncentrációja a szilárd vázanyagban (kg/kg),
y	az oldható anyag koncentrációja a szuperkritikus fluidumban (kg/kg),
ρ_f	a szuperkritikus fluidum sűrűsége (kg/m ³),
ρ_s	szilárd vázanyag sűrűsége (kg/m ³),
h	hossz koordináta (m),
t	idő (s),
u_s	az üres oszlopra vonatkozó oldószer áramlási sebessége (m/s),
ε	a töltet fajlagos hézagterfogata (m ³ /m ³).

A (2) egyenlet első tagja jelzi, hogy a fluid fázisban a koncentráció időben is változik. Az extrakció szakaszos művelet, ezért lesz a fluid fázis egyre hígabb. A megoldásnál ezt a tagot rendszerint elhanyagolják, mivel lényegesen kisebb a második (konvekciós) tagnál (az oldószer által elvitt anyagmennyiségnél).

A modell szerint az oldószer áramlása a tölteten keresztül dugattyúszerű.

Az egyenletrendszer a $J(x, y)$ fajlagos extrakciós sebesség behelyettesítésével integrálható és x, y koncentrációk az extraktor hossza függvényében számíthatóak. A kezdeti feltételek szerint a szilárd vázanyag kezdeti koncentrációja a töltet mentén azonos (x_0), továbbá a belépő oldószer oldott anyag mentes:

$$x(h, t = 0) = x_0 \quad (3)$$

$$y(h = 0, t) = 0 \quad (4)$$

ahol:

x_0 az oldható komponensek kezdeti koncentrációja a növényi vázanyagban (kg/kg).

Az extrakciós hozamgörbe az anyagmérlegből számolható:

$$Y_E(t) = x_0 - \frac{1}{H_t} \int_0^{H_t} x(h,t) dh \quad (5)$$

$$Y_E(t) = \frac{\dot{m}_f}{m_s} \int_0^t y(H_t, t) dt \quad (6)$$

ahol:

$Y_E(t)$ az extrakciós hozam (kg extrakt/ kg vázanyag),

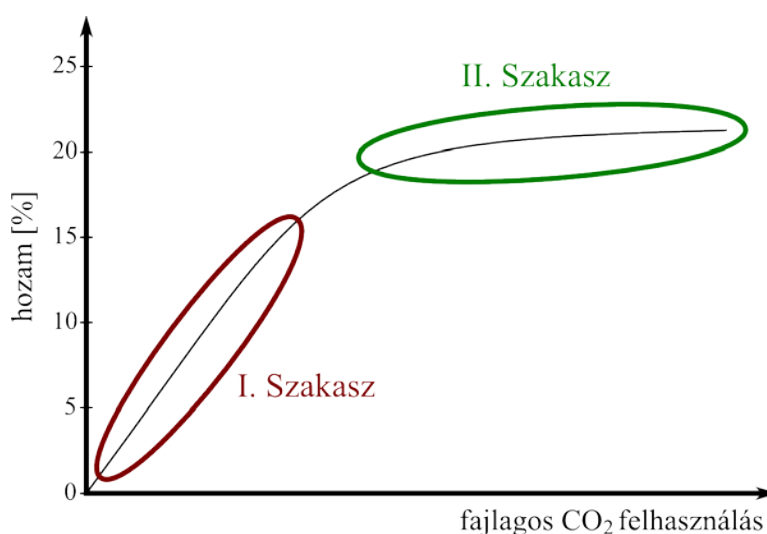
H_t a töltet magassága az extraktorban (m),

$\dot{m}_f$ az oldószer tömegárama (kg/s),

m_s a szilárdanyag tömege (kg).

Lineáris modell

A szuperkritikus extrakció lineáris modellje szerint a szemcsék felületén lévő, oldható anyag az oldószer számára könnyen hozzáférhető, továbbá a vázanyag belső szerkezetének nincs szerepe az anyagátadásban (a töltet lehetne teljesen pórusmentes). Ez jellemző az extrakciós görbe első szakaszára, ahogy az a 8. ábrán látható.



8. ábra: Egy tipikus extrakciós görbe szakaszai

Ebben az esetben a sebesség-meghatározó lépés, az anyagátadás, a külső felületről a fluid fázis belsejébe. Az extrakció kezdetén, a felületen lévő anyag oldódik:

$$J(x, y) = k_f a_t \rho_f (y^* - y) \text{ ha } x > (1-q)x_0 \quad (7)$$

ahol:

- k_f az anyagátadási tényező a fluid fázisban (m/s),
- a_t a töltet fajlagos felülete (m²/m³),
- y^* az adott nyomáshoz és hőmérsékletéhez tartozó telítési koncentráció (kg/kg),
- q a felületen lévő könnyen oldható anyaghányad (kg/kg).

Az extrakció második szakasza akkor kezdődik, amikor a felületen lévő könnyen oldható anyaghányad már elfogyott, így a vázanyag belsejéből kell eljutnia az oldható komponenseknek a fluid fázis belsejébe. Ebben az esetben feltételezhető, hogy a belső diffúzió a sebesség-meghatározó lépés:

$$J(x, y) = k_s a_t \rho_s (x - x_f) \text{ ha } x \leq (1-q)x_0 \quad (8)$$

ahol:

- k_s anyagátadási tényező a szilárd fázisban (m/s),
- x_f az oldható anyag koncentrációja a szilárd szemcsék felületén (kg/kg).

Mivel a felületen lévő oldható anyaghányad már az I. szakasz ideje alatt elfogyott, az előző egyenlet az $x_f \ll x$ feltételezéssel tovább egyszerűsíthető.

$$J(x, y) = k_s a_t \rho_s x \text{ ha } x \leq (1-q)x_0 \quad (9)$$

Az exponenciális függvény formájában megadott korrekciós faktor egységnyi, ha $x = x_0$ és folyamatosan csökken az extrakció előrehaladásával.

Általánosan használható, analitikus megoldást adott Sovová. Az analitikus megoldáshoz a második szakaszra a következő közelítést javasolta [20]:

$$J(x, y) = k_s a_t \rho_s x \left(1 - \frac{y}{y^*}\right) \text{ ha } x \leq (1-q)x_0 \quad (10)$$

Az extrakció előrehaladásával y egyre csökken és így a korrekciós tényező egyhez közelít. A megoldáshoz alakítsuk át a mérleg egyenleteket dimenziómentes formára.

Amennyiben a (1) egyenlet mindkét oldalát elosztjuk a fluid fázisra jellemző maximális extrakciós sebességgel (11), a (12) összefüggéshez jutunk.

$$J_{\max}(x, y) = k_f a_t \rho_f y^* \quad (11)$$

A (1) egyenlet bal oldalát szorozzuk és osztjuk $\dot{m}_f m_s x_0$ szorzattal,

$$-\frac{\rho_s(1-\varepsilon)\dot{m}_f m_s x_0}{k_f a_t \rho_f y^* \dot{m}_f m_s x_0} \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{J(x, y)}{J_{\max}(x, y)} \quad (12)$$

Majd bevezetve a következő dimenziómentes paramétereket:

$$X = \frac{x}{x_0} \text{ dimenziómentes koncentráció,} \quad (13)$$

$$\vartheta = \frac{t}{\tau} = t \frac{\dot{m}_f y^*}{m_s x_0} \text{ dimenziómentes idő.} \quad (14)$$

Ahol:

$$\tau = \frac{m_s x_0}{\dot{m}_f y^*} \text{ a minimális extrakciós idő (akkor kapnánk, ha végig telített oldat távozna az extraktorból) (s).} \quad (15)$$

$$J^*(X, Y) = \frac{J(x, y)}{J_{\max}(x, y)} \text{ dimenziómentes extrakciós sebesség,} \quad (16)$$

$$Q = \frac{m_s k_f a_t \rho_f}{\dot{m}_f (1-\varepsilon) \rho_s} \text{ dimenziómentes modellparaméter.} \quad (17)$$

A (2) egyenletből elhanyagoljuk az elemi fluid térfogatban az anyagmennyiség változását. Először végezzük el a következő átalakítást:

$$\frac{\rho_f u_s A_E m_s}{m_s A_E} \frac{\partial y}{\partial h} = \frac{\dot{m}_f \rho_s (1-\varepsilon) H_t A_E}{m_s A_E} \frac{\partial y}{\partial h} = \frac{\dot{m}_f \rho_s (1-\varepsilon) H_t}{m_s} \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad (18)$$

Mindkét oldalt osztva a szilárd fázisra számított $J_{\max}(x, y)$ értékkel (19), továbbá a számlálót és a nevezőt is megszorozzuk a telítési koncentrációval (y^*) a (20) dimenziómentes formához jutunk:

$$J_{\max}(x, y) = k_s a_t \rho_s x_0 \quad (19)$$

$$\frac{\rho_s (1-\varepsilon) H_t \dot{m}_f y^*}{k_s a_t \rho_s x_0 m_s y^*} \frac{\partial y}{\partial h} = J^*(X, Y) \quad (20)$$

ahol a következő dimenziómentes csoportokat kapjuk:

$$Y = \frac{y}{y^*} \text{ dimenziómentes koncentráció,} \quad (21)$$

$$Z = \frac{h}{H_t} \text{ dimenziómentes hosszkoordináta,} \quad (22)$$

$$S = \frac{m_s k_s a_t x_0}{\dot{m}_f (1 - \varepsilon) y^*} \text{ dimenziómentes modellparaméter.} \quad (23)$$

A dimenziómentes egyenletrendszer tehát a következő formában írható:

$$\frac{1}{Q} \frac{\partial X}{\partial \vartheta} = J^*(X, Y) \quad (24)$$

$$\frac{1}{S} \frac{\partial Y}{\partial Z} = J^*(X, Y) \quad (25)$$

A hozzátartozó kezdeti feltételek dimenziómentes formában:

$$X(\vartheta = 0, Z) = X_0 \quad (26)$$

$$Y(\vartheta, Z = 0) = 0 \quad (27)$$

A megoldásnál figyelembe kell venni, hogy az oldószer az oszlop aljától felfelé halad. Az alsó szakaszon már nincs oldható anyag a külső felületen és a belső diffúzió a sebesség-meghatározó, míg a felső rész még majdnem a kezdeti állapotban van. Feltételezve egy éles határt a két állapot között, ez a határ felfelé vándorol az oszlop hossza mentén. A hozzátartozó dimenziómentes hosszkoordináta:

$$Z_k = \frac{1}{S} \ln \left[1 + \frac{1}{q} \left\{ \exp \left[S \left(\vartheta - \frac{q}{Q} \right) \right] - 1 \right\} \right] \quad (28)$$

Az oszlop teljes hosszában ϑ_k idő elteltével fogy el a külső felületről az oldható anyag.

$$\vartheta_k = \frac{q}{Q} + \frac{1}{S} \ln \{ 1 - q[1 - \exp(S)] \} \quad (29)$$

A (4) egyenlet szerinti integrálást elvégezve a koncentrációból az extrakciós görbe az alábbi egyenletekkel számolható:

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta [1 - \exp(-Q)] \text{ ha } \vartheta < \frac{q}{Q} \quad (30)$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta - \frac{q}{Q} \exp[Q(Z_k - 1)] \text{ ha } \frac{q}{Q} \leq \vartheta < \vartheta_k \quad (31)$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = 1 - \frac{1}{S} \ln \left\{ 1 + [\exp(S) - 1] \exp \left[S \left(\frac{q}{Q} - \vartheta \right) \right] (1 - q) \right\} \text{ ha } \vartheta \geq \vartheta_k \quad (32)$$

A Sovová modell tovább egyszerűsíthető, ha a $q=0$ (nincs oldható anyag a felületen) vagy a $q=1$ (az oldható anyag teljes mennyisége a felületen van) határfeltételeket vizsgáljuk.

Abban az esetben, ha $q=1$, úgy tekinthető a rendszer mintha egy pórusmentes szemcsés anyag felületéről extrahálnánk. Munkámban ezt a határesetet vizsgáltam részletesen.

$$Z_k = \left[\vartheta - \frac{1}{Q} \right] \quad (33)$$

$$\vartheta_k = \left[1 + \frac{1}{Q} \right] \quad (34)$$

Az extrakciós hozam az idő függvényében a (35-37) egyenletekkel számítható.

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta \cdot [1 - \exp(-Q)], \text{ lineáris } \vartheta < \frac{1}{Q} \quad (35)$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta - \frac{1}{Q} \cdot \exp \left[Q \cdot \left(\vartheta - \frac{1}{Q} - 1 \right) \right], \text{ lineáris-exponenciális } \frac{1}{Q} \leq \vartheta < 1 + \frac{1}{Q} \quad (36)$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = 1, \text{ Konstans } \vartheta \geq 1 + \frac{1}{Q} \quad (37)$$

3.3.2 Modellparaméterek

Szuperkritikus szén-dioxid sűrűségének számítása

Kis acentrikus faktorral rendelkező fluidumok (Ar, CH₄, C₂H₆, Kr, N₂, Ne, O₂, Xe), akárcsak a CO₂ térfogati jellemzői jól leírhatóak a Bender állapotegyenletet alkalmazva. Ez az egyenlet 20 paramétert (a_1 - a_{20}) tartalmaz, amelyek a fluidum tulajdonságaiból határozhatók meg numerikus eljárással [23].

A szuperkritikus állapotú szén-dioxid sűrűségét az alábbi Bender állapotegyenlet numerikus megoldásával határozhatjuk meg.

$$Z_c = \frac{pM_2}{RT\rho_f} = 1 + \frac{A_1\rho_f}{R} + \frac{A_2\rho_f^2}{R} + \frac{A_3\rho_f^3}{R} + \frac{A_4\rho_f^4}{R} + \frac{A_5\rho_f^5}{R} + (A_6 + A_7\rho_f^2) \frac{\rho_f^2}{R} \cdot e^{\frac{-\rho_f^2}{a_{20}}} \quad (38)$$

ahol:

$$A_1 = a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{T^3} + \frac{a_5}{T^4}$$

$$A_2 = a_6 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2}$$

$$A_3 = a_9 + \frac{a_{10}}{T}$$

$$A_4 = a_{11} + \frac{a_{12}}{T}$$

$$A_5 = \frac{a_{13}}{T}$$

$$A_6 = \frac{a_{14}}{T^3} + \frac{a_{15}}{T^4} + \frac{a_{16}}{T^5}$$

$$A_7 = \frac{a_{17}}{T^3} + \frac{a_{18}}{T^4} + \frac{a_{19}}{T^5}$$

a_1 - a_{20} a Bender állapotegyenlet konstansai szén-dioxid esetén,

Z_c kompresszibilitás (-),

A_1 - A_7 a Bender állapotegyenletben (3-1) szereplő hőmérséklettől függő tagok,

p nyomás (bar),

M_2 a szén-dioxid molekulatömege (g/mol),

R 8,314 (J/(mol K)),

T hőmérséklet (°C),

ρ_f a szuperkritikus fluidum sűrűsége (kg/m³).

Konstansok:

$a_1 = 9,2695 \cdot 10^{-3}$; $a_2 = -5,6387$; $a_3 = -3,7608 \cdot 10^2$; $a_4 = -2,9838 \cdot 10^5$; $a_5 = 1,4837 \cdot 10^7$;
 $a_6 = 4,1742 \cdot 10^{-6}$; $a_7 = 1,5959 \cdot 10^{-3}$; $a_8 = 1,1767$; $a_9 = 1,1034 \cdot 10^{-8}$; $a_{10} = -8,3435 \cdot 10^{-6}$;
 $a_{11} = 4,9083 \cdot 10^{-12}$; $a_{12} = -9,2096 \cdot 10^{-10}$; $a_{13} = 3,7029 \cdot 10^{-12}$; $a_{14} = -1,7365 \cdot 10^3$;
 $a_{15} = 1,1409 \cdot 10^6$; $a_{16} = -1,8758 \cdot 10^8$; $a_{17} = -2,0563 \cdot 10^{-4}$; $a_{18} = -1,2645$; $a_{19} = 5,3148 \cdot 10^2$;
 $a_{20} = 4,676 \cdot 10^2$;

Szuperkritikus szén-dioxid viszkozitásának számítása

A szuperkritikus szén-dioxid viszkozitásának számítása elengedhetetlen a folyamatok anyagátadási és hidrodinamikai viselkedésének leírásához. Az irodalomban sok, általánosan érvényes és specifikusan szén-dioxidra alkalmazható, empirikus egyenletet vetettek össze a

mért kísérleti eredményekkel, gáz, folyadék és szuperkritikus tartományban egyaránt [24]. A viszkozitás (η) számítására Vesovic és munkatársai az alábbi egyenletet javasolták [25]:

$$\eta = \left[(18,56 + 0,014 \cdot T) \cdot \left(\left(\frac{1}{\rho_f} \right) - 7,41 \cdot 10^{-4} + 3,3 \cdot 10^{-7} \cdot T \right) \right]^{-1} \quad (39)$$

Ahol:

- η viszkozitás ($\mu Pa \cdot s$),
- T hőmérséklet (K),
- ρ_f szén-dioxid sűrűsége (kg/m^3).

Az oldott anyag diffúziójának számítása

Eaton és Akgerman számos anyag, előzőleg kísérletileg megmért, diffúziós tényezőjét (D_{12}) határozta meg az alábbi empirikus egyenletet felhasználva, végtelen hígítást feltételezve [26]

Ebben az esetben a diffúziós tényező az oldott anyag (σ_1) és a szén-dioxid (σ_2) molekula átmérőjétől, molekula tömegétől (M_1, M_2), a moláris térfogattól (V_m), valamint a gömbnek feltételezett molekulák moláris térfogatától (V_{mg}) függ.

$$D_{12} = a_{21} \sqrt{T} \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^{a_{22}} \left[\frac{(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{V_{mg}}{\sigma_{12}^2} \right) \left[\left(\frac{V_m}{V_{mg}} \right)^\alpha - A_{12} \right] \quad (40)$$

ahol:

$$V_{mg} = N_A \frac{\sigma_2^3}{2}, [27]$$

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1}{2} \left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)$$

$$\alpha = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} - \frac{1}{3}$$

$$A_{12} = \left[-0,2440 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^2 + 0,8491 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) + 0,6001 \right] \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{-0,03587}$$

D_{12}	a diffúziós tényező (m^2/s),
σ_1	az oldott anyag molekula átmérője (m),
σ_2	a szén-dioxid molekula átmérője (m),
N_A	az Avogadro-szám,
M_1	az oldott anyag molekulatömege (kg/mol),
M_2	a szén-dioxid molekulatömege (kg/mol).

Konstansok:

$$a_{21} = 4,486599 \cdot 10^{-29} \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \sqrt{\frac{\text{g g mol}}{\text{K}}} \right), \quad a_{22} = 1,7538.$$

Oldhatóság számítása szuperkritikus szén-dioxidban

Sajnos az irodalomban található oldhatóságot becslő empirikus képletek elsősorban kétkomponensű rendszerekre használhatóak. Tehát a szén-dioxid és az oldott anyag rendszerére. Mivel az általam vizsgált extrakcióban egy komplex összetételű olajat vontam ki, ezért egy olyan képletre volt szükségem, amelyet alkalmazni lehet ilyen elegyek oldhatóság becslésére. A del Valle és Aguilera által ajánlott képletben Chrastil formuláját fejlesztették tovább. Az általuk használt képlet használható különböző triglicerideket tartalmazó olajok oldhatóságának becslésére. Szerencsére az általam vizsgált növényekből nyert olaj elsősorban triglicerideket tartalmaz.

Chrastil a következő egyenletet javasolta [28]:

$$\frac{y^*}{\rho_f} = \rho_f^{a_{23}} \exp\left(\frac{a_{24}}{T} + a_{25}\right) \quad (41)$$

ahol:

a_{23}	a szolvatált komplexben a CO_2 molekulák száma,
a_{24}	konstans, mely az oldott anyag párolgási és az oldódási entalpiájától függ,
a_{25}	konstans, mely az oldott anyag molekulatömegétől függ,
y^*	az oldhatóság (kg/kg),
ρ_f	a szén-dioxid sűrűsége (kg/m^3).

A Chrastil egyenletet logaritmikus formában megadva:

$$\ln \frac{y^*}{\rho_f} = a_{25} + \frac{a_{24}}{T} + a_{23} \ln \rho_f \quad (42)$$

Az összefüggés konstansait kísérleti oldhatóság adatokból lehet becsülni.

A del Valle és Aguilera által módosított egyenlet, egy plusz tagot tartalmaz [29]:

$$\ln \frac{y^*}{\rho_f} = a_{26} + \frac{a_{27}}{T} + a_{28} \ln \rho_f + \frac{a_{29}}{T^2} \quad (43)$$

ahol:

a_{26} - a_{29} konstansok,
 ρ_f a szén-dioxid sűrűsége (kg/m³).

Növényi olajok oldhatóságának számítására szuperkritikus szén-dioxidban a következő konstansokat javasolták:

$$\ln \frac{y^*}{\rho_f} = 40,361 - \frac{18708}{T} + 10,724 \cdot \ln \frac{\rho_f}{1000} + \frac{2186840}{T^2} \quad (44)$$

Ha a fenti képletekkel kapott oldhatóság adatok nem megfelelőek, tehát irreális modellezési eredmények jönnek ki, akkor lehetőség van az oldhatóság becslésére az extrakciós görbe I. szakaszának meredeksége alapján. Mivel feltételezés szerint ilyenkor még telített oldat távozik az extraktorból.

3.3.3 Sherwood összefüggések

Az extrakció során a fluid fázisra jellemző anyagátadási tényező (k_f) meghatározható a diffúziós tényező (D_{12}) ismeretében a Sherwood összefüggést alkalmazva, amely egy összefüggést jelent a Sh , a Re és a Sc dimenziómentes számok között. Az irodalomban különböző Sherwood összefüggések illeszkedését vizsgálták kísérleti eredményekre, melyek mindössze a konstansokban és kitevőkben térnek el egymástól [30-35].

Sherwood összefüggések:

$$Sh = 0,82 Re^{0,66} Sc^{0,3333} \quad (\text{Catchpole, 1993.}) [30]$$

$$Sh = 0,38 Re^{0,83} Sc^{0,3333} \quad (\text{Tan és munkatársai, 1988.}) [31]$$

$$Sh = 0,206 Re^{0,8} Sc^{0,3333} \quad (\text{Puiggene és munkatársai, 1997.}) [32]$$

$$Sh = 0,2548 Re^{0,5} Sc^{0,3333} \quad (\text{King és munkatársai, 1997.}) [33]$$

$$Sh = 2 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{0,3333} \quad (\text{Wakao és Funazkri, 1978.}) [34]$$

$$Sh = 1,309 - 0,258 Re^{-0,023} Sc^{0,463} \quad (\text{Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.}) [35]$$

$$Sh = 1,661 - 0,517 Re^{-0,014} Sc^{0,333} \quad (\text{Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.}) [35]$$

$$Sh = 0,541 - 0,133 Re^{0,5} Sc^{0,3333} \quad (\text{Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.}) [35]$$

$$Sh = 3,173 Re^{-0,06} Sc^{-0,85} \quad (\text{Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.}) [35]$$

$$Sh = 0,085 Re^{-0,298} Sc^{0,333} \quad (\text{Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.}) [35]$$

$$Sh = 0,135 Re^{0,5} Sc^{0,33} \quad (\text{Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.}) [35]$$

Ahol:

$$Sh = \frac{k_f d_{sv}}{D_{12}} \quad \text{Sherwood-szám (-),}$$

$$Re = \frac{d_{sv} \rho_f u_s}{\eta} \quad \text{Reynolds-szám (-),}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho_f D_{12}} \quad \text{Schmidt-szám (-),}$$

u_s az üres oszlopra vonatkozó áramlási sebesség (m/s),

k_f anyagátadási tényező a fluid fázisban (m/s),

d_{sv} a kiindulási anyag felületi-térfogati szemcsemérete (m),

ρ_f a szuperkritikus fluidum sűrűsége (kg/m³),

D_{12} az oldható komponensek diffúziós tényezője az oldószerben (m²/s),

η viszkozitás (Pa s).

Az itt felsorolt Sherwood összefüggéseket konkrét növények extrakciós mérési pontjaira illesztették, úgy hogy a részecske belső anyagátadási tényezőjét választották külön a fluid fázisú anyagátadástól. Tehát ezek a képletek jól alkalmazhatóak azoknál a konkrét növényeknél, amelyekre illesztették őket, viszont univerzálisan nem alkalmazhatóak.

Én a munkám során azt a feladatot tűztem ki célul, hogy egy jobb közelítést adjak a külső anyagátadási tényező számításához egy új Sherwood összefüggés segítségével. Az általam meghatározott Sherwood összefüggés már pórusmentes anyag extrakciós kísérleteire lett illesztve, így a belső és külső anyagátadási tényezők szétválasztódtak.

Ehhez arra volt szükség, hogy olyan kísérleti körülményeket teremtsék, ahol minden változó értékét állandó értéken tartottam, kivéve a szén-dioxid tömegáramát. Így a fluidum sebessége (Reynolds-szám) változott csak, illetve a k_f értéke (Sherwood-szám). Ezután az egyenlet linearizálásával meghatározhatóakká váltak a Sherwood összefüggés konstans paraméterei a különböző mért pontokra történt egyenes illesztésével.

4 Anyagok és módszerek

4.1 Felhasznált anyagok

4.1.1 Növények

Szójabab

A szójabab alapanyag Szerbiából származik egy újvidéki őstermelőtől.

Kukoricacsíra

A kukoricacsíra alapanyagot még 2004-ben szerezték be a tanszéken a Corn Drop Kft. szabadegyházi feldolgozó üzeméből. A laboratóriumban korábban folytak kísérletek ezzel az alapanyaggal, így a már korábban kinyert csíraolajjal dolgozhattam. A kísérleteimhez használt olajat 450 bar-on és 40°C-on extrahálták a félüzemi szuperkritikus extraktor segítségével.

4.1.2 Homok

A kísérleteimhez használt kvarchomok a Sósúton üzemelő homokbányából származik. Az általuk küldött homok már egy előszításon ment keresztül, így 1 mm-nél nagyobb szemcséket nem tartalmazott.

4.1.3 Oldószerek

A kísérleteimhez a legnagyobb mennyiségben felhasznált oldószer a szén-dioxid volt. Ezt a Linde Gáz Magyarország Zrt-től szereztük be. A cég palackokban szállította a szükséges szén-dioxidot, amelyekben folyadék állapotban volt megtalálható a vegyület. A palackos szén-dioxid tisztasága minimum 99,5 %(m/m) volt.

A kísérleteimhez használt egyéb oldószereket a Molar Chemicals Kft-től szereztük be. Ezek az oldószerek élelmiszergyártásban alkalmazható tisztasággal rendelkeztek.

4.2 Felhasznált módszerek

4.2.1 Aprítás

A szójabab mintákat a laboratóriumban található késes daráló segítségével aprítottuk fel. A készülék típusa Cutting Mill Pulverisette 15 (Fritsch GmbH, Németország) volt. A szójabab mintákat magas olajtartalmuk miatt több lépésben lehetett csak a kívánt méretűvé aprítani. A készülékben álló és forgó kések találhatók. A kések közötti távolsággal, illetve egy beépített szitakazetta segítségével lehet a kívánt méretűvé aprítani a mintákat. A második darálási lépés szitamérete, tehát az aprított szója maximális szemcsemérete 1 mm volt.

A kukoricacsíra mintákat, a nagy olajtartalmuk miatt már nem lehetett a laborban található készülékkel feltárni, ezért a BUNGE Zrt. (Budapest) egyik laboratóriumában ütőkéses darálón őrlték meg. Az ütőkéses őrlőberendezés szakaszos és folyamatos, durva és finom őrlésre egyaránt alkalmas. A készülékekben a méretcsökkenés ütés és nyírás hatására megy végbe. Az őrlendő anyag egy tölcséren keresztül lép be az őrlő kamra közepébe. Az őrlés a henger alakú őrlő kamra palástján történik az azonos tengelyre szerelt, tangenciális elhelyezésű ütőkéses, és a kamra falán elhelyezett redők között. Amikor az őrlendő anyag szemcséi már kisebbek, mint az őrlő kamra aljában elhelyezett rosta lyukátmérője, az anyag a gyűjtőedénybe hullik.

4.2.2 Szárazanyag-tartalom meghatározása

A növények szárazanyag-tartalmának a meghatározását a MSZ 6830/3-77 szabvány rögzíti. Az aprított növényi anyagból 15-20 g-ot mértem üvegedénybe. Az üvegedényt a mintával szárítószekrénybe helyeztem 105 °C hőmérsékleten, és bent tartottam súlyállandóságig, de minimum egy napig. Az szárítás utáni tömeg és a kiindulási tömeg különbsége adja a minta nedvességtartalmát. A méréseket egy Ecocell (MMM Medcenter Einrichtung GmbH, Németország) típusú szárítószekrénnel végeztem.

4.2.3 Kezdeti olajtartalom mérése Soxhlet-extrakcióval

A modellezéshez szükség van a növények kezdeti olajtartalmának a meghatározására. Bevett gyakorlat ehhez hagyományos Soxhlet-extrakciót végezni a töltet kimerüléséig. Az extrakciós oldószer általában valamilyen paraffin (n-pentán, n-hexán), mivel ezeknek a vegyületeknek az oldóképessége, hasonlít leginkább a szuperkritikus szén-dioxid

oldóképességéhez. A tanszéken számos növény extrakciójával igazolták, hogy a pentános (hexános) Soxhlet-extrakció és a hosszú ideig folytatott szuperkritikus extrakció közel azonos hozamot eredményez.

A növényi mintákat még 96% os etanollal is extraháljuk Soxhlet-extraktorban. Így meghatározhatóvá válik, hogy a mintákból mennyi anyag oldható ki egy poláris oldószerrel. Azonban ez az adat csak információértéke miatt érdekes, mivel a modellezéshez szükséges további számításokban nem szerepel.

A Soxhlet-extrakciós kísérleteket n-pentánnal, hexánnal és etanollal készítettem. A művelet legalább két teljes napig tartott. A méréseket párhuzamosan több készüléken végeztem, hogy becsülhetővé váljon az eredmény szórása. Továbbá kísérleteket végeztem a homokágy maradék olajtartalmának meghatározásához is, ezzel ellenőrizve az anyagmérleget.

A művelethez gömblombikra, mintatartó hüvelyre, Soxhlet-feltetre, reflux hűtőre és termosztálható olajfürdőre van szükség. A tiszta oldószer a gömblombikba, míg a mérni kívánt minta a hüvelybe kerül. A fűtés elindítása után a folyamatosan lekondenzálódó oldószer a mintára csöpög és extrahálja azt. A Soxhlet-feltét szakaszosan eltávolítja az oldószer a mintáról így lehetőség van a minta teljes extrakciójára.

Az oldatot ezután rotadeszt segítségével bepároltam, és az oldószer teljesen eltávolítottam az olajos mintáról.

4.2.4 Szemcseméret-eloszlás mérése

A modellezés szempontjából egy igen fontos paraméter a szemcseméret és annak eloszlása. Ismerete esetén lehetőség van a növényi mintákra jellemző szemcseméret-eloszlással rendelkező homok hordozót összeállítani, illetve számítani fontos modellezési paramétereket. Mivel jelentős olajtartalommal rendelkező növények extrakciójával foglalkoztam, ezért szükséges volt a kezdeti és SFE művelet utáni szemcseméret-eloszlás mérésre is. Ez információval szolgált a tényleges szemcseméretéről (extrakció utáni), illetve a kezdeti összetapadt szemcsékről.

Én a szitálási kísérleteimhez egy Retsch AS 200 (Verder GmbH, Ausztria) típusú berendezést használtam. A készüléken 7 db különböző lyukméretű szitát lehet elhelyezni. A méréseket 20 percig tartó állandó amplitudójú rázatással végeztem.

Az eredmények kiértékeléséhez, tehát a szemcseméret-eloszlás leírására a Rosin-Rammler-Bennett (RRB) eloszlás jól alkalmazható [36-39].

A modell szerint a szitamaradvány (adott d lyukméretű szitán fennmaradó hányad) a következő függvénnyel írható le.

$$L = 100 \exp \left[- \left(\frac{d}{d_0} \right)^n \right] \quad (45)$$

ahol:

- L a szitamaradvány-összeg (%), amely a szitálási eredményekből számítható,
- d szita lyukméret (mm),
- d_0 a jellemző szemcseméret (mm), amelyhez $L=36,8$ % szitamaradék tartozik,
- n az egyenletességi tényező (-).

Az egyenletet kétszer logaritmálva a következő egyenlethez jutunk.

$$\ln \left(- \ln \left(\frac{L}{100} \right) \right) = n \cdot \ln d - n \cdot \ln d_0 \quad (46)$$

Ha a mért (L , d) pontokból számított $\left(\ln \ln \frac{100}{L}; \ln d \right)$ pontokat ábrázoljuk, és az ábrázolt pontokra egyenest illesztünk, az illesztett egyenes meredekségéből és tengelymetszetéből a szemcseméret-eloszlás paraméterei könnyedén meghatározhatóak. Ennél a módszernél jobb eredmény kapható, ha a Statistica 9 program nem lineáris illesztő algoritmusát alkalmazzuk az eredeti egyenletre.

Felületi-térfogati átmérő meghatározása

Az egyenletességi tényező (n) és a jellemző szemcseméret (d_0) ismeretében a gyakorlati számításokhoz hasznos ún. „felületi-térfogati” átlagos átmérő (d_{sv}) a következő összefüggéssel számítható:

$$d_{sv} = \frac{1}{\frac{1}{d_0} \Gamma \left(1 - \frac{1}{n} \right)} \quad (47)$$

ahol:

Γ az ún. gammafüggvény.

$$\Gamma(G) = \int_0^{\infty} e^{-I} I^{G-1} dI$$

Amelynek természetes alapú logaritmusát ($\ln \Gamma$) az Excel számítja.

Ebből a szilárd anyag térfogatára vonatkoztatott fajlagos felület (a_p) a részecskéket gömbnek feltételezve a következő egyenlettel számítható,

$$a_p = \frac{6}{d_{sv}} \quad (48)$$

Továbbá a töltettérfogatra vonatkoztatott fajlagos felület ezzel az összefüggéssel számítható.

$$a_t = \frac{6}{d_{sv}} (1 - \varepsilon) \quad (49)$$

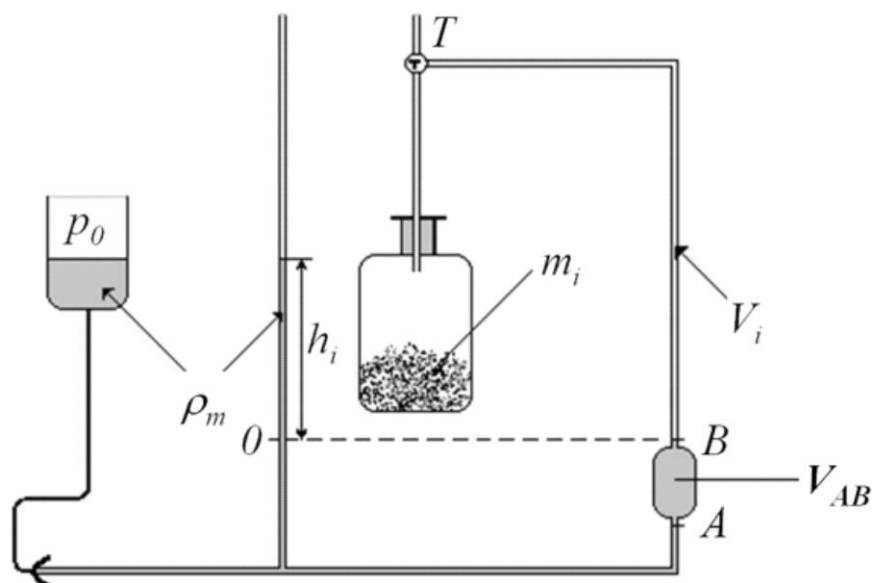
4.2.5 Sűrűség mérése

Halomsűrűség mérése

A különböző porszerű anyagok halomsűrűségének a meghatározásához kalibrált térfogatú üveg mérőhengereket használtam. Az edény kezdeti és mintával töltött tömege, illetve a minta térfogata ismeretében számítható a halomsűrűség.

Részecskesűrűség mérése

A részecskesűrűség méréshez Hofsäss-féle légpiknométert alkalmaztam. A készüléket működés közben jeleníti meg a 9. ábra.



9. ábra: Hofsäss féle légpiknométer

Kezdetben T csap légkörre nyitásával biztosítottam, hogy a műszerben lévő levegő nyomása légköri (p_0) legyen. Ezután a mozgatható nívóedény segítségével a mérőfolyadék szintjét az A jelre állítottam és a T csap elzárásával zártam a rendszert, amelynek nyomása és térfogata rendre p_0 és V_0 , majd a nívóedény emelésével a mérőfolyadék szintjét B jelig növeltem. Ebben az esetben a rendszerbe zárt levegő térfogata az A és a B jel közötti térfogattal (V_{AB}) csökken, amely pontosan ismert műszerjellemző, míg a kompresszió utáni nyomás (p) az alábbi képlettel számítható a légkörre nyitott manométer kitérésének (h_0) ismeretében [40]:

$$p = p_0 + \rho_m h_0 g \quad (50)$$

ahol:

ρ_m a mérő folyadék sűrűsége (kg/m^3).

Állandó hőmérsékletet feltételezve, a térfogat és a nyomás szorzata állandó:

$$p_0 V_0 = (p_0 + \rho_m h_0 g)(V_0 - V_{AB}) \quad (51)$$

Ebből V_0 , az üres készülékbe zárt levegő térfogata kifejezhető:

$$V_0 = \frac{(p_0 + \rho_m h_0 g)}{\rho_m h_0 g} V_{AB} \quad (52)$$

A készülékbe ismert (m_1) tömegű anyagot mérve a fenti összefüggés az alábbira módosul:

$$V_1 = \frac{(p_0 + \rho_m h_1 g)}{\rho_m h_1 g} V_{AB} \quad (53)$$

A két térfogat ($V_1 - V_0$) különbsége a bemért anyag térfogata.

Általánosságban m_i anyag bemérésekor a sűrűség a következő képlettel számítható.

$$\rho_s = \frac{m_i}{V_0 - V_i} = \frac{m_i}{V_{AB}} \frac{\rho_m h_0 g}{p_0} \frac{h_i}{h_i - h_0} \quad (54)$$

A mérési hiba csökkentése érdekében a mérést egy minta esetén többször is elvégeztem különböző bemért anyagmennyiségek mellett. A fenti egyenletből a manométer kitérés reciproka ($1/h_i$) kifejezhető a bemért anyagtömeg (m_i) lineáris függvényében.

$$\frac{1}{h_i} = -\frac{\rho_m g}{\rho_s p_0 V_{AB}} m_i + \frac{1}{h_0} = am_i + b \quad (55)$$

A mérési pontokra egyenest illesztve, az egyenes meredekségéből a kifejezhető a sűrűség:

$$\rho_s = -\frac{\rho_m g}{ap_0 V_{AB}} \quad (56)$$

Mintánként 3-3 párhuzamos kísérletet végeztem, és azt tapasztaltam, hogy a párhuzamos mérésekkel nyert sűrűség értékek az átlagos értékhez képest $\pm 3 \%$ eltéréssel jellemezhetőek.

Fajlagos hézagterfogat

A halomsűrűség és részecskesűrűség ismeretére a fajlagos hézagterfogat számításához van szükség. Ez egy igen fontos paraméter, amely a következőképpen számítható:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\delta}{\rho_s} \quad (57)$$

Ahol:

ε	a fajlagos hézagterfogat (m^3/m^3),
δ	a halomsűrűség (kg/m^3),
ρ_s	a részecskék sűrűsége (kg/m^3).

4.2.6 Szuperkritikus extrakció

A laboratóriumban található félüzemi szuperkritikus extraktor a következő paraméterekkel rendelkezik: p_{max} : 500 bar; T_{max} : 200°C; $V_{\text{extraktor}}$: 5 l; $d_{\text{extraktor}}$: 9,8 cm. A készülék rendelkezik egy saját szén-dioxid tartállyal, amibe a folyékony szén-dioxidot palackokból lehet áttölteni a közlekedő edények elvén. Egy-egy palackból kb 15-16 kg szén-dioxid nyerhető. A nyomást a berendezésben egy dugattyús szivattyú biztosítja. A szivattyú előtt található még egy hőcserélő, amely hűtővíz segítségével hűti a belépő anyagáramot, hogy ne alakulhasson az át szuperkritikus állapotúvá. A mérés folyamán, egy digitális mérőműszeren az oldószer tömegárama (kg/h), hőmérséklete ($^{\circ}\text{C}$), sűrűsége (kg/m^3), össztömege (kg) nyomon követhető.

Az extraktortérbe indulás előtt be kell tölteni az extrahálni kívánt anyagot. A szén-dioxid a tölteten alulról felfelé áramlik a művelet során. Miután a rendszer le lett zárva először fel kell tölteni az extraktorteret folyékony szén-dioxiddal és megnövelni a belső nyomást a kívánt értékre. Ha a készülék elérte a kívánt nyomást, akkor indulhat az extrakció, tehát ez a nulla időpillanat. Fontos még, hogy az extraktort egy duplikált tér segítségével termosztálni kell a kívánt hőmérsékletre, illetve a belépő anyagáramot elő kell melegíteni. A folyadék-szuperkritikus állapotváltozás a szivattyú után az extraktor előtti előmelegítőben történik meg.

Ahhoz hogy az extrakciós görbén legyen elég mért pont, ezért szén-dioxid palackonként 3-5-ször mintát kell venni a szeparátorból. Átlalában egy extrakcióhoz 3-4 szén-dioxid palackra van szükség. A kísérleteimhez az egy szeparátoros készülék elrendezést alkalmaztam. Az extraktorból érkező anyagáram a szeparátor előtt található nyomáscsökkentő szelepen veszít annyi nyomást, hogy a fázisátalakulás végbe menjen, tehát a vegyület folyadék halmazállapotúvá váljon. Ilyenkor az oldott anyag kiválik a szeparátorban. Ezután a szeparátor fűtésének köszönhetően a szén-dioxid kiforr belőle.

Mintavételezéskor az extraktor be- és kilépő csonkján zárni kell a szelepet. Az anyagáramlást pedig egy kerülővezetéken keresztül a készülék szén-dioxid tartályába kell visszavezetni. Tehát mintavételkor sem áll le a szivattyú. A szeparátort ezután nyomásmentesíteni kell. A szeparátorban cserélhető betétcső található, így miután kivettük belőle a mintát tartalmazó csövet, azt azonnal pótolni lehet egy másikkal, és újraindítani az extrakciót. Mintavételezés alatt az extrakciós idő áll. A kivett mintatartóba a nyomásváltozás miatt belefagy az extrakt, ezért először szobahőmérsékletűre kell melegíteni, majd fázisszétválasztó edénybe tölteni a folyadék mintát, hogy az esetlegesen benne található vizet ne számítsuk bele a kinyert extrakt tömegébe.

A szén-dioxid palackok cseréje során nem kell a készüléket leállítani, köszönhetően a berendezés saját szén-dioxid tartályának. Tehát amíg a kimerült palackot eltávolítjuk, és újat teszünk a helyére, addig ebből a tartályból történik a betáplálás. A készülék leállításakor az extraktorteret is nyomásmentesíteni kell.

5 Kísérletek és kiértékelésük

5.1 Extrakciós kísérletek

5.1.1 Kezdeti kísérletek kukoricacsíra olajjal és homokkal

A homok bevonása olajjal

Első feladatom az volt, hogy meg kellett vizsgálnom a homok és a növényi olaj, jelen esetben a szuperkritikus extrakcióval nyert kukoricacsíra olaj, keveredési tulajdonságait, és ki kellett dolgoznom egy eljárást az egyenletes bevonásra. A cél tehát egy olyan olajjal bevont homok előállítása volt, amely egyenletesen tartalmazza a teljes felületén a hozzáadott olajat.

A első próbálkozások alkalmával egy szűk homok frakciót próbáltam összekeverni n-pentánban oldott olajjal, majd rotadeszten lehajtani az oldószert. Azonban rájöttünk, hogy nincs szükség a plusz oldószer felhasználására a bevonáshoz, ugyanis a megfelelő mennyiségű olaj és homok rotadesztes kevertetésével elérhető a kívánt hatás. Az eljárás során a megfelelő mennyiségű olajat és a kb 400 g homokot rotadesztben kevertettük 70°C-os vízfürdő biztosítása mellett 20 percen keresztül.

A bevonás pontosságát Soxhlet-extrakcióval ellenőriztem n-pentán oldószerral. A kísérletek alapján megállapítottam, hogy az előkészített homok pontos olajtartalma 10,2% (m/m) lett három párhuzamos mérés alapján.

A homok szemcseméret eloszlásának meghatározása

Az alapanyagul kapott kvarc homokot először kisebb frakciókra szitáltam. A kísérleteimhez a 0,100 mm és 0,500 mm közötti szemcsemérettel rendelkező homok frakciókat használtam fel.

A korábban definiált eljárással meghatároztam a köztes frakcióra jellemző szemcseméretet (d_0) és formafaktort (n). A kellő pontosság elérése érdekében 12 párhuzamos szitálási kísérletet hajtottam végre, melyek alapján a következő értékeket kaptam: $d_0=0,251$ mm; $n=2,60$ (-). Ezek alapján a felületi-térfogati átmérő értéke: $d_{sv}=0,1634$ mm.

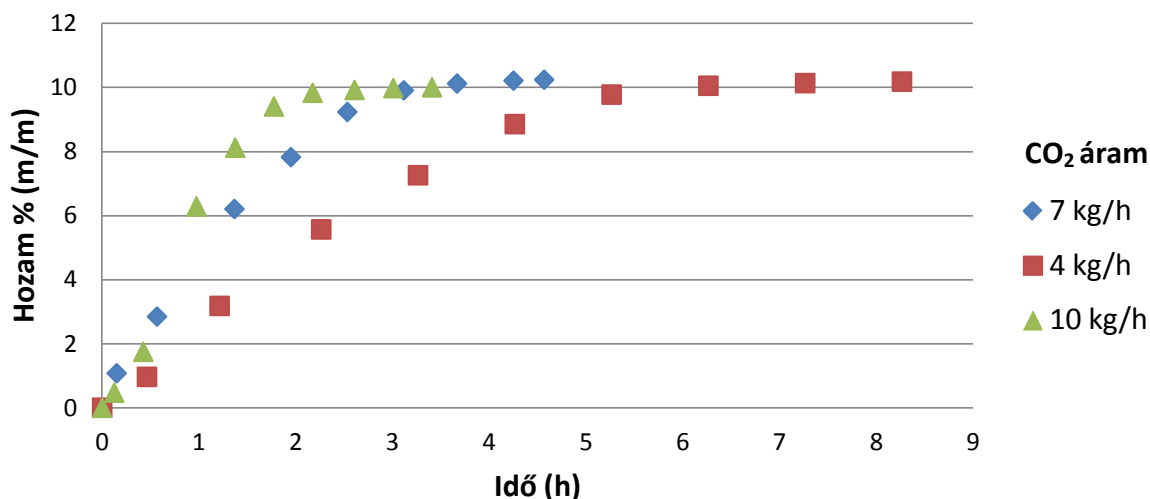
Sűrűség mérések

Meghatároztam a felhasznált homok halom- és részecskesűrűségét, illetve az olaj sűrűségét. Ez alapján számítottam a töltettérfogatra vonatkoztatott fajlagos felület.

Szuperkritikus szén-dioxid extrakció (kukoricacsíra olaj-homok)

A kukoricacsíra olajjal impregnált homok mintákat a félüzemi extraktorban dolgoztuk fel. Összesen 8 extrakciós kísérletet hajtottunk végre. Minden esetben az extrakció nyomása 450 bar, míg hőmérséklete 40°C volt. A változtatott paraméter pedig a szén-dioxid áramlási sebessége volt. A kísérletek során ~4 kg olajos homokot töltöttünk az extraktorba. A pontos tömegáram adatokat az 12. táblázat (52. oldal) tartalmazza. Három extrakciós kísérlet hozamgörbéit mutatja az 1. diagram.

**1. diagram: Extrakciós görbék
(kukoricacsíra olaj-homok)**



A diagramból egyértelműen látszik a szén-dioxid tömegáram és az extrakcióhoz szükséges idő közötti fordított arányosság. Látható még továbbá, hogy a három kiválasztott extrakciós görbe telítése a 10%(m/m)-os hozamhoz tart, illetve az extrakció első lineáris szakasza 8-9%(m/m)-os hozamnál végződik. Az hogy a pórusmentes homokról történő extrakciónál is látható egy telítési szakasz, annak köszönhető, hogy ilyen esetben is létrejöhetnek a fluidum számára nehezebben hozzáférhető helyek, ahonnan még hosszabb idő után is nyerhető ki olaj, miközben a könnyen hozzáférhető helyekről a teljes olajmennyiség már eltűnt.

5.1.2 Kísérletek szójababbal

A szójabab alapanyagból kiinduló kísérleteket már egy teljesen felépített kísérletsorozat mentén végeztük el. A kukoricacsírával ellentétben itt már a szója olaj előállítása SFE művelettel tervszerűen zajlott.

Szójabab aprítása és szemcseméret-eloszlásának meghatározása

Az egész szójabab alapanyagot több lépésben aprítottuk fel. Erre azért volt szükség, mivel a nagy olajtartalom miatt az egy lépésben történő aprítás csak nagyon lassan lett volna lehetséges, illetve a művelet reprodukálhatósága is kétséges volt.

Az aprított minta szemcseméret-eloszlását a lehető legtöbb szitafrakcióra való bontással határoztam meg. Ez azért volt fontos, mivel a szójaolaj homokról történő extrakciójánál megpróbáltam minél jobban reprodukálni a szója szemcseméret-eloszlását. Mivel a mintában található tényleges szemcsékről az SFE művelet maradékából történő szitálással lehet csak valóban beszélni, ezért a modell homok összeállításakor az extrakciós maradék szemcseméret-eloszlását próbáltam lemásolni. A szitálási kísérletek eredményei, illetve a modell homok készítésének receptje az 7. táblázatban található.

7. táblázat: Az aprított szója mint szemcseméret-eloszlása, és a modell homok receptje

d_{szita} (mm)	1. kísérlet	2. kísérlet	3. kísérlet	Átlag (recept)
1 - 0,800	45,03%	43,54%	47,44%	45,34%
0,630	13,97%	18,17%	13,95%	15,36%
0,500	9,78%	9,63%	9,94%	9,78%
0,400	4,99%	5,63%	5,07%	5,23%
0,315	4,62%	4,61%	4,64%	4,62%
0,200	4,76%	4,99%	4,26%	4,67%
0,100	7,60%	7,55%	7,02%	7,39%
0,050	3,76%	3,66%	3,67%	3,70%
<0,050	5,49%	2,22%	4,02%	3,91%

Szója minta olajtartalmának meghatározása

A Soxhlet-kísérleteket elvégeztem etanollal és n-pentánnal is, a szója minta kezdeti olajtartalmának a meghatározása érdekében. A későbbi számításokhoz az n-pentánnal kapott eredményeket használtam a már korábban vázolt gondolat miatt, miszerint a pentán

oldhatósága hasonlít a leginkább a szén-dioxidéra. Az eredményeket a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat: A szója minta olajtartalma

n-pentán	g olaj/100 g száraz szója
1. kísérlet	19,916
2. kísérlet	20,170
3. kísérlet	20,162
átlag	20,083
etanol	g olaj/100 g száraz szója
1. kísérlet	33,802
2. kísérlet	34,825
3. kísérlet	31,183
átlag	33,270

Soxhlet-extrakcióval az SFE művelet után is vizsgáltam a minták maradék olajtartalmát. Az egyik SFE kísérlet maradékával végzett három párhuzamos mérést tartalmazza az 9. táblázat. Mivel a maradék olajtartalom számítható az extrakciós hozam és a kezdeti olajtartalom ismeretében, ezért összehasonlítottam a számolt és mért adatokat. Úgy adódott, hogy az eltérés hibahatáron belül volt, így nem volt szükség minden egyes extrahált szója minta maradék olajtartalmát ellenőrizni.

9. táblázat: A szója maradék olajtartalma

n-pentán	g olaj/100 g száraz szója
1. kísérlet	5,006
2. kísérlet	4,984
3. kísérlet	5,046
átlag	5,012

Szója minta sűrűségének meghatározása

A 4.2.5. fejezetben leírt metódus alapján megmértem a szója minta halom- és részecske sűrűségét is. Ezeket a vizsgálatokat elvégeztem az extrakció előtt és után is, hogy ellenőrizsem, van-e változás. Egy példát mutatok be a következő táblázatban a részecskesűrűség mérésére:

10. táblázat: Egy példa a Hofsäss-féle légpiknométeren történő számításra

i (-)	h_i (m)	m_i (kg)	$1/h_i$ (1/m)	m_i/h_i (kg/m)	m_i^2 (kg ²)
1	0,370	0	2,702703	0	0
2	0,405	0,02466	2,469136	0,060889	0,000608
3	0,422	0,04543	2,369668	0,107654	0,002064
4	0,450	0,07585	2,222222	0,168556	0,005753
5	0,480	0,10909	2,083333	0,227271	0,011901
6	0,523	0,13829	1,912046	0,264417	0,019124
7	0,555	0,16815	1,801802	0,302973	0,028274

A készülék konstansa $V_m=14,9 \text{ cm}^3$ és a légnyomás $p_0=761 \text{ Hgmm}$ ismeretében a korábban közölt képletek segítségével számítható a részecske sűrűség $\rho_s=1264,11 \text{ kg/m}^3$

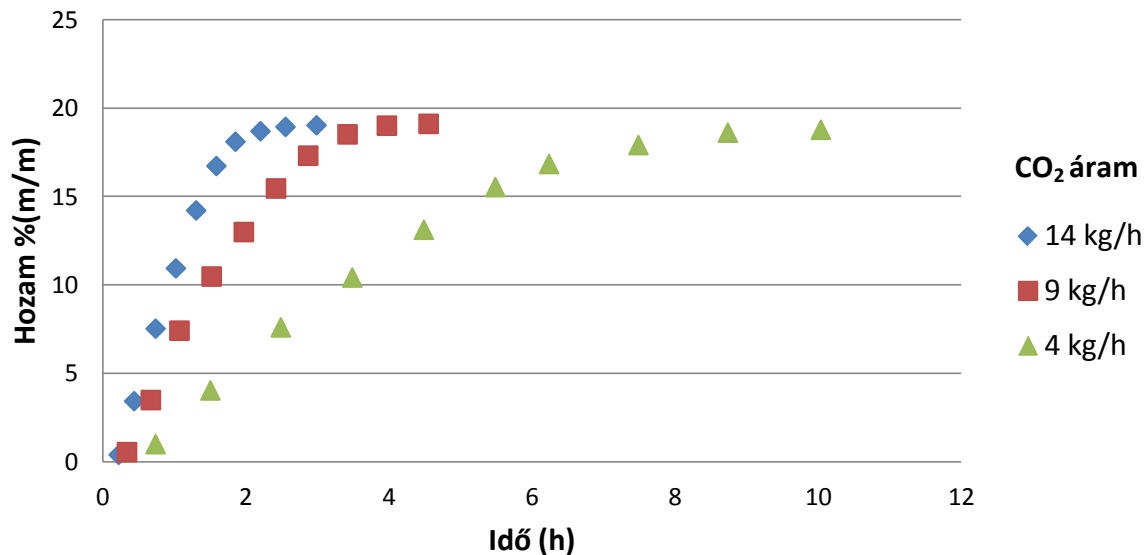
Szuperkritikus szén-dioxid extrakció (szója)

Az előkészített szója mintával szuperkritikus extrakciós kísérleteket hajtottunk végre a félüzemi berendezésen. A korábbi SFE műveletekhez hasonlóan az egyetlen változtatott paraméter a szén-dioxid tömegárama volt. Összesen 7 db extrakciós kísérlet volt a szójára alapozva. A legfontosabb kísérleti paraméterek, amelyek megegyeztek a következők voltak: nyomás 400 bar; hőmérséklet 40°C; felhasznált anyag mennyisége 1 kg.

A szén-dioxid anyagáramok a következőképpen alakultak: 14; 11,5; 9; 6,5; 4 kg/h és a középső 9 kg/h pontban volt három párhuzamos mérés. A pontos oldószer áram adatokat az 11. táblázat (50. oldal) tartalmazza. A 2. diagramon három extrakciós hozamgörbét ábrázoltam.

A 2. diagramon még ilyen nagy mérettartomány átfedése mellett is jól látható, hogy a kezdeti kísérleti pontokra, ha időben visszafelé próbálunk egyenest illeszteni, azok nem az origóba tartanak. Ez a jelenség akkor következik be, ha az extraktortérben a töltet magassága jóval alacsonyabb az extraktortér magasságánál. Ilyenkor az extrakció kezdetekor nem telített oldat távozik a berendezésből, ahogy arra számítani lehetne. Ezzel mindenképpen számítani kell a modellezésnél.

2. diagram: Hozamgörbék a szója extrakciója során



A diagram görbéiből megállapítható, hogy a szója alapanyag olajtartalma valamivel kevesebb mint 20%(m/m), illetve a kezdeti lineáris szakasz kb 10-12%(m/m)-ig terjed a szén-dioxid tömegáramától függetlenül.

5.1.3 Kísérletek szójaolajjal és homokkal

A homok előkészítése és bevonása olajjal

A homok alapanyagot (<1 mm szemcseméret) az 7. táblázatban található frakciókra szitáltuk szét. Az így keletkezett frakciókat pedig szintén az ebben a táblázatban található receptúra alapján állítottuk össze. Az eredmény egy a szója mintával közel megegyező szemcseméret-eloszlású modell homok, amely a térfogati felülete így a szója mintáéval közel megegyezik.

A szója extrakciós kísérletekben nyert szójaolajat használtuk fel a homok bevonására. A homokhoz adott olaj mennyiségét a szója minta és a homok részecske sűrűsége miatt korrigálni kellett. Ugyanis az extrakciós alapanyagot tömegszázalékban adjuk meg, viszont a jóval sűrűbb homokhoz felület arányosan több olajat kell hozzáadni, hogy ugyanazt a tömegszázalék értéket kapjuk, mint a szója minta esetén. Viszont a cél az volt, hogy a homok hasonló méretű felületét hasonló mértékben borítsa be a szójaolaj. Így a modell homokra viszonyítva a kész olajos homok olajtartalma kb. 9%(m/m) lett.

A homok és szójaolaj összekeverése a kezdeti kukoricacsíra olajos kísérleteknél bemutatott módon történt.

A modell homok olajtartalmának meghatározása

Minden szuperkritikus extrakció előtt az olajjal preparált homok mintából Soxhlet-extrakcióval meghatároztuk a pontos kezdeti olajtartalmat. Az így kapott eredményeket a modellezésnél használtam fel, ezzel is javítva a modellparaméterek pontosságát.

Szuperkritikus szén-dioxid extrakció (szójaolaj-homok)

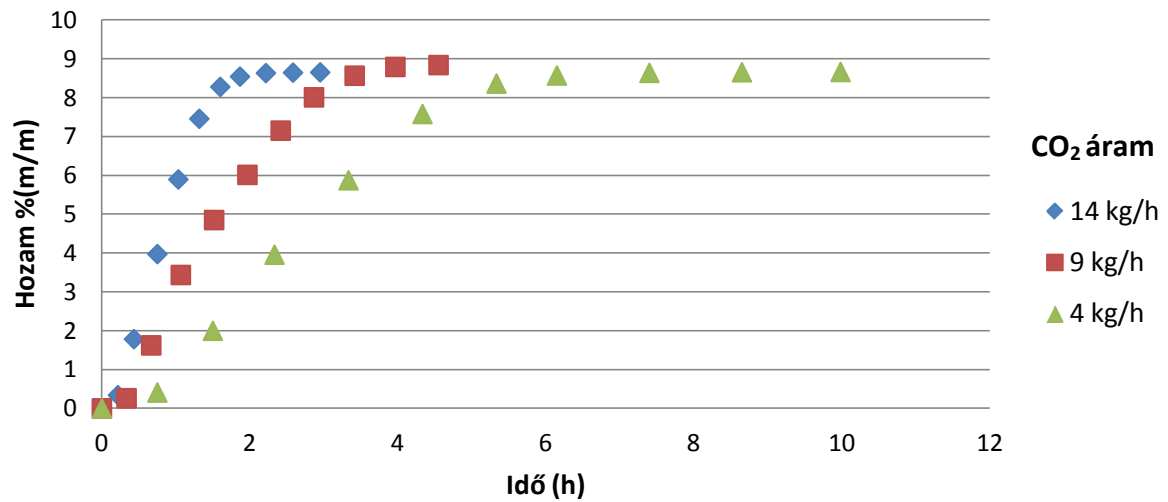
Az extrakciós kísérletek a szója extrakciónál leírt paraméterekkel történtek. Tehát az extrakciós nyomás 400 bar, a hőmérséklet pedig 40°C voltak. ez azért fontos, mivel így biztosak lehettünk benne, hogy az olaj ismét oldódni fog a fluidumban. Enyhébb körülmények között ez nem triviális. Az extraktorba bemért anyag mennyiség kb 1,6 kg volt mérésenként. A változtatott paraméter a szén-dioxid tömegárama volt, amely a következőképpen alakult: 14; 11,5; 9; 6,5; 4 kg/h ismételt mérés a középső 9 kg/h tömegáramú kísérletnél történt három párhuzamos méréssel.

A mérések alapján kapott eredmények indokoltá tették, hogy újabb extrakciós kísérleteket hajtsunk végre. A cél az volt az újabb kísérleteknél, hogy magasabb legyen az extraktorban a bemért anyag szintje, azaz kevesebb legyen a készülékben a holtter. Ezeket a kísérleteket kb 2,3 kg minta bemérésével végeztük 14; 9; 4 kg/h-ás széndioxid-tömegáramok mellett. Itt ismételt mérés a 14 és 4 kg/h pontokban voltak két-két párhuzamos kísérlettel.

Tehát összességében 12 extrakciós kísérlet történt a szójaolajjal impregnált modell homok extrahálására. Ezek közül ábrázoltam hármat a 3. *diagramon*.

A korábban a szójánál tapasztalt probléma, miszerint a kezdeti lineáris szakasz kísérleti pontjai nem az origóba tartanak, itt is fellépett. Az ötlet az volt, hogy ha csökkentjük a holtteret a készülékben, akkor ez a hatás mérséklődni fog. Többek között ezért volt még szükség plusz kísérletek elvégzésére az eredetileg tervezett 7 db mérésen felül. Sajnos jelentős mértékű változást nem sikerült megfigyelni a töltetágy valamelyest növelésével. Mivel még így is található volt jelentős holtter az extraktorban, ezért további vizsgálódás tárgyát fogja képezni a probléma kiküszöbölése érdekében a töltetágy növelése.

3. diagram: Extrakciós görbék (szójaolaj-homok)

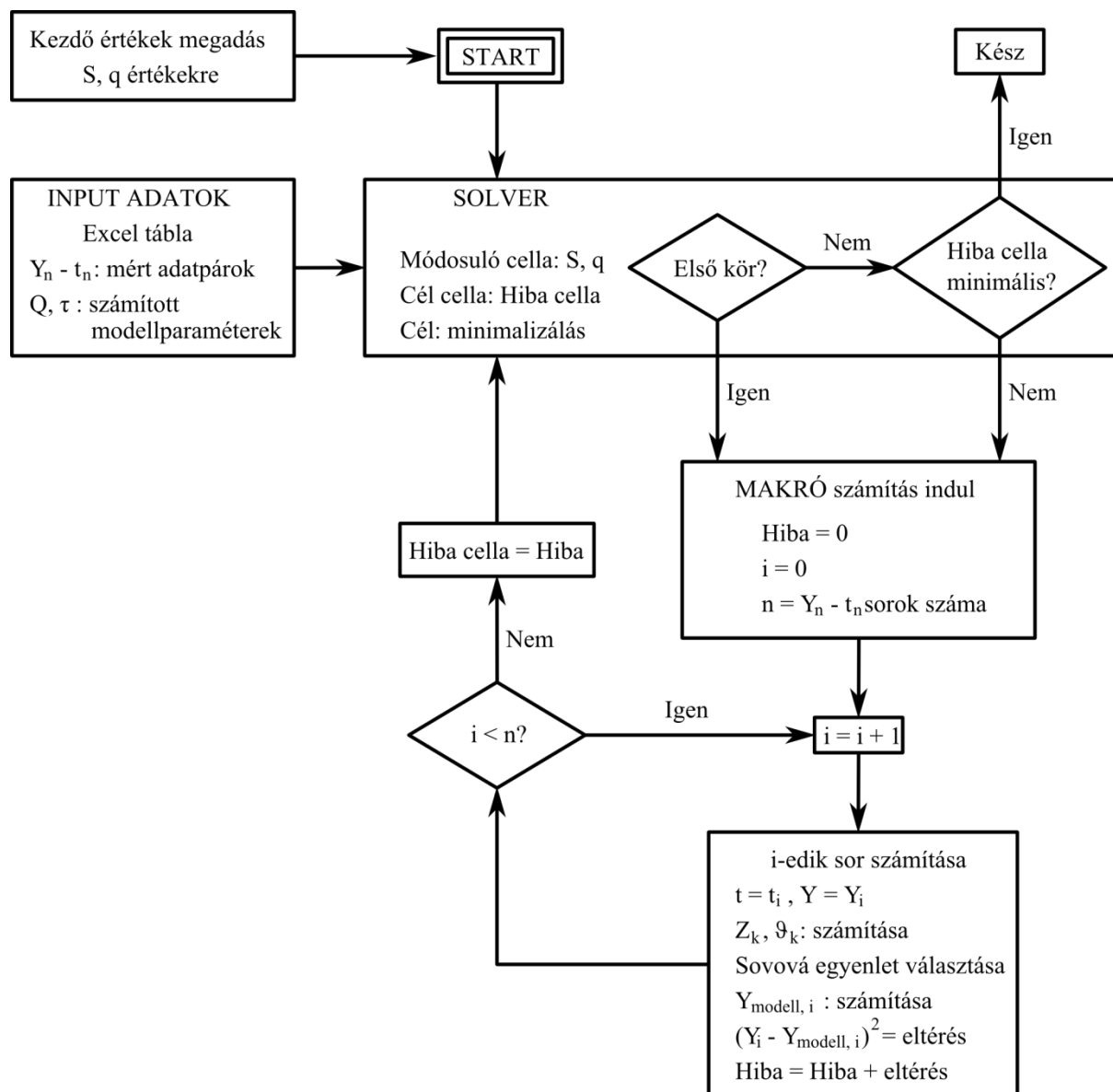


Az adatok alapján elmondható, hogy a kísérletekkel a homokhoz kevert kb. 9%(m/m) olajat sikerült kinyerni. Illetve az extrakció kezdeti lineáris szakasza a kukoricacsíra olaj-homok extrakciókhoz hasonlóan elég magas kihozatal értékig tartanak.

5.2 Modellezés

5.2.1 Növényi olaj szuperkritikus extrakciójának modellezése

A hagyományos növényi minták szuperkritikus extrakciójának a modellezésére egy jól bevált módszert dolgoztak ki korábbi modellezési feladatok alkalmával. A Sovová által leírt modell illesztését egy Excel Makró program segítségével szoktuk végezni. A program működését a 10. ábrán mutatom be.



10. ábra: Modell illesztő program működése hagyományos növényi extrakció során

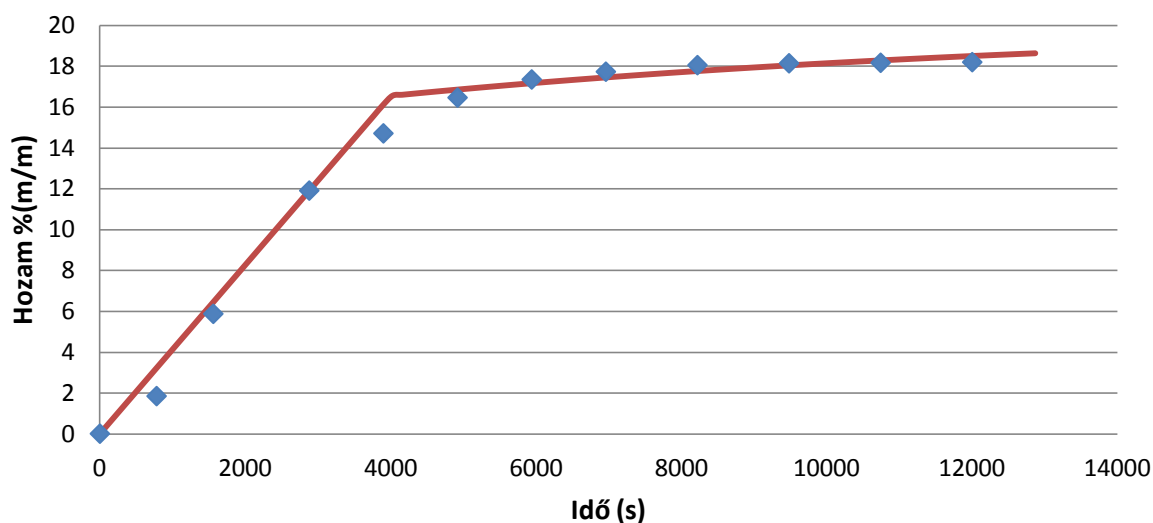
A program segítségével extrakciós kísérletenként lehetett illeszteni a Sovová modellt a mért kísérleti pontokra. A számított modellparaméterekhez az irodalmi részben megadott empirikus képletekből nyert paraméterből, illetve az előző fejezetben ismertetett kísérletek

eredményeiből lehetett számítani. A modellezés eredménye a q és S modellparaméterek lettek. A q paraméter konkrét fizikai jelentéssel bír, tehát megadja az összes olajnak a részecskék felületen lévő hányadát. Illetve az S paraméter egyetlen ismeretlen változója a k_s , azaz az anyagátadási tényező a szilárd fázisban.

A Q paraméter számításához szükség van a fluid fázis anyagátadási tényezőjére (k_f), amit ennél a modellezésnél Mongkholkhajorsilp azon Sherwood összefüggése alapján számítottam, amely egyenlet érvényességi tartománya leginkább egybevág a saját mérési körülményeimmel: $Sh = 0,135 Re^{0,5} Sc^{0,33}$

A modellezés eredményéül kapott egy tipikus extrakciós görbe kísérleti pontjait, illetve a rá illesztett Sovová modell görbét mutatja a 4. *diagram*. Az eredményeket 11. táblázat tartalmazza.

4. diagram: Egy extrakciós görbe és az illesztett Sovová modell



Az illesztett modellnek az eltérése a kísérleti pontoktól szemlátomást nem jelentős, viszont ez nem jelenti azt, hogy az illesztett görbe tökéletes lenne. Az illesztett görbe gyakorlatilag két majdnem lineáris tagot tartalmaz egy erős töréssel. A természetben ilyen erős törések csak igen ritkán fordulnak elő, ezért feltételezni lehet, hogy a modellel kapott eredmény eltér a valóságtól. Azonban ezzel a modellel adott körülmények között ez a kihozható legjobb eredmény, így el kell fogadni.

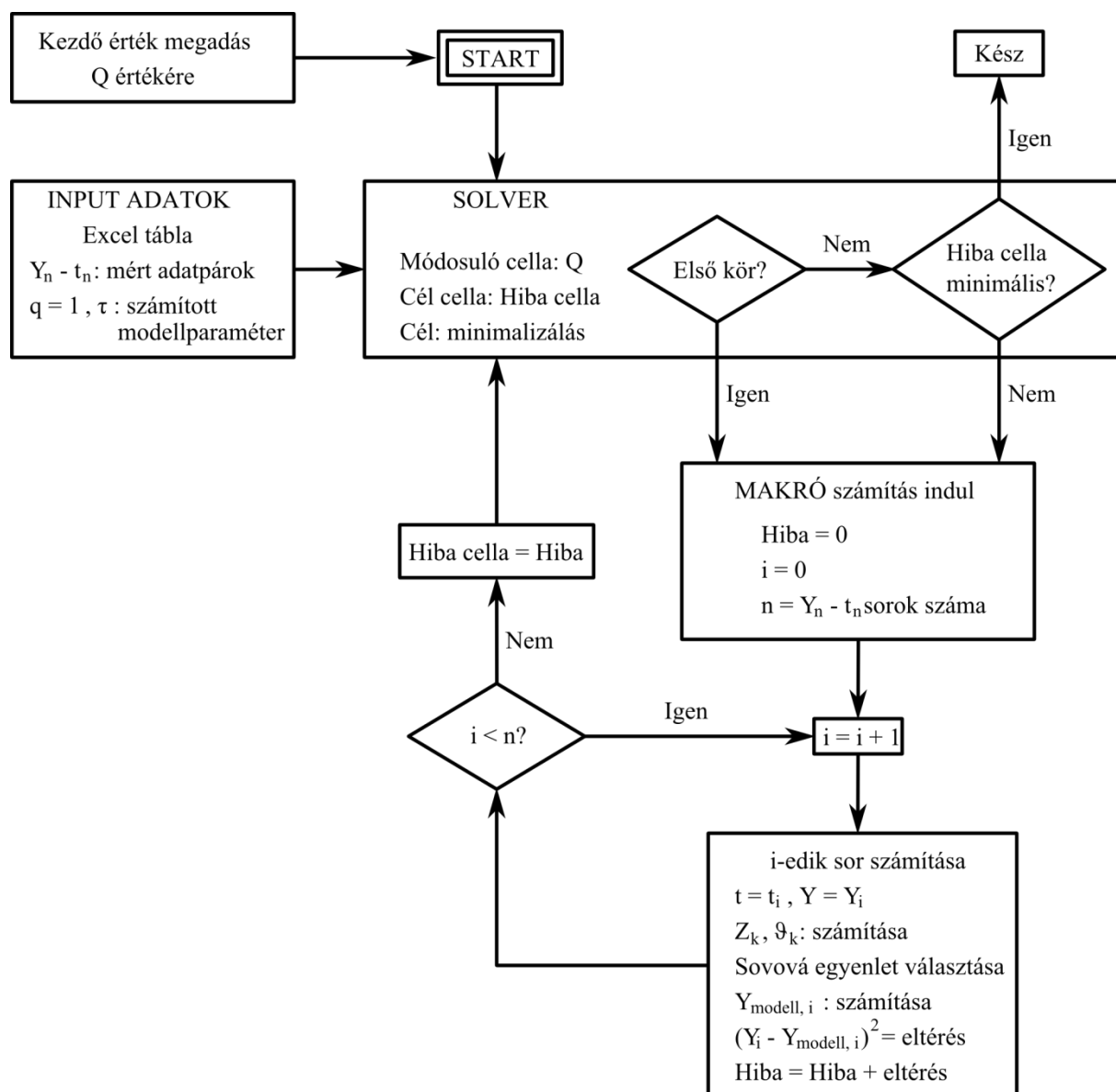
Miután a számolt modellparamétereket változtatgattam, illetve a modell képleteit és feltételeit megvizsgáltam megállapítottam, hogy az ok, amiért ilyen alakú lett az illesztés egyértelműen a Q értéknek köszönhető. Ha a Q paraméter értéke jelentősen kisebb lenne, akkor az eredményül kapott modell görbe sokkal inkább ráfeküdne a kísérleti pontokra. Ez az én szempontomból jónak tekinthető, mivel pontosan a Q paraméter tartalmazza a k_f értéket, amelynek a becslésére egy jobb képletet szeretnék megadni.

11. táblázat: A szója minták modellezésének eredményei

kísérlet	m_f (kg/h)	Sh (-)	k_f (m/s)	Q (-)	τ (s)	S (-)	q (-)	k_s (m/s)
1.	14,13	0,2340	1,519E-05	190,08	3803,2	0,2010	0,8121	7,40E-10
2.	9,10	0,1878	1,220E-05	236,31	5889,8	0,3456	0,8084	8,21E-10
3.	11,35	0,2098	1,362E-05	211,80	4726,8	0,2684	0,8046	7,95E-10
4.	9,05	0,1873	1,216E-05	237,10	5925,8	0,3758	0,8012	8,88E-10
5.	6,55	0,1593	1,035E-05	278,61	8185,3	0,5244	0,8042	8,97E-10
6.	9,09	0,1877	1,219E-05	236,07	5887,3	0,3685	0,8076	8,76E-10
7.	4,07	0,1255	8,150E-06	353,24	13175,1	0,5578	0,8122	5,93E-10

5.2.2 Impregnált homok szuperkritikus extrakciójának modellezése

Az olajjal impregnált homok extrakciós kísérletek modellezése eltér a hagyományos növényi extrakció modellezésétől, mivel ebben az esetben a korábban ismertetett módon egyszerűsödik a Sovová modell. A q értéke 1 lesz, tehát minden olaj a felületen található. Az S modellparaméter az egyszerűsödés miatt eltűnik a képletekből, így az egyetlen paraméter, amit illeszteni lehet és kell, az a Q lesz. A Q paraméterből pedig számíthatóvá válik a fluid fázis anyagátadási tényezője (k_f), ami gyakorlatilag a modellezés eredményének tekinthető ebben az esetben. A program működését ebben a módosult formában a 11. ábra mutatja meg.

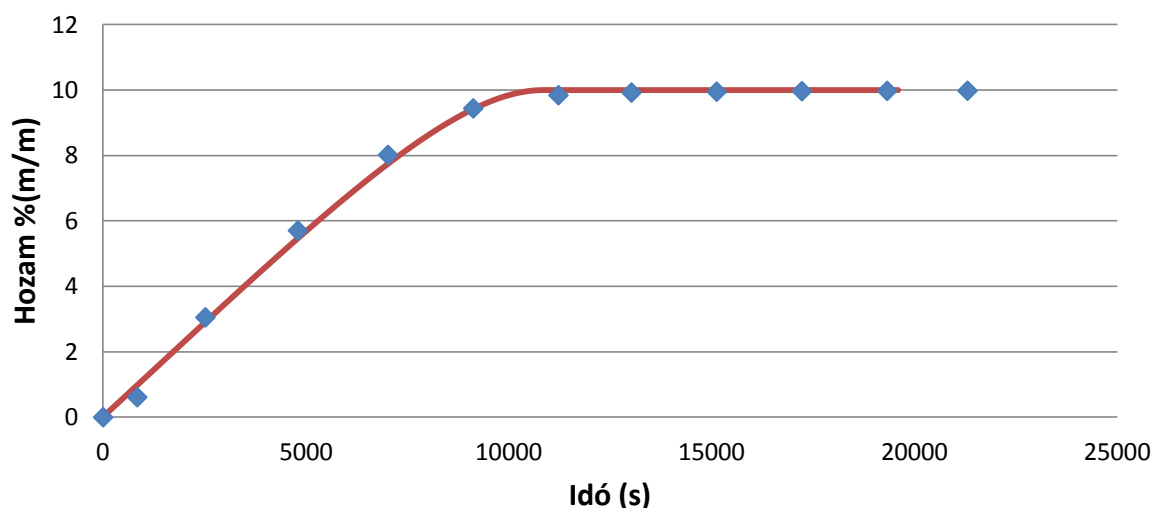


11. ábra: Modell illesztő program működés pórusmentes részecskék extrakciója során

Kukoricacsíra olaj-homok extrakció modellezése

A kezdeti kísérletek alapján elvégeztem a modellezést. Egy tipikus illesztett modell görbét és a kísérleti pontokat tartalmazza az 5. diagram. A modellezés eredményeit a 12. táblázat tartalmazza. Látható hogy az illesztő algoritmus a Q paraméter értékének egy kis számot adott meg, összevetve a szója modellezésnél számolt Q értékkel (11. táblázat). Ennek megfelelően a fluid fázisú anyagátadási tényező nagyságrendekkel kisebb értéket kapott.

5. diagram: Sovová modell illesztése egy kukoricacsíra olaj - homok extrakcióra



Ha összevetjük az 5. *diagram* és a szója extrakciónál kapott 4. *diagramon* látható modell alakját megállapítható, hogy jelen esetben egy jobb illeszkedésű töréstől mentes modell görbét kaptam. Ennek egyértelmű oka, hogy a Q paraméter értéke jóval kisebb, így a program az illesztésnél használhatja az első szakasz képletét a Sovová modellből, amit nem tehetett meg, a szója extrakció modellezésénél a túl magas Q érték miatt.

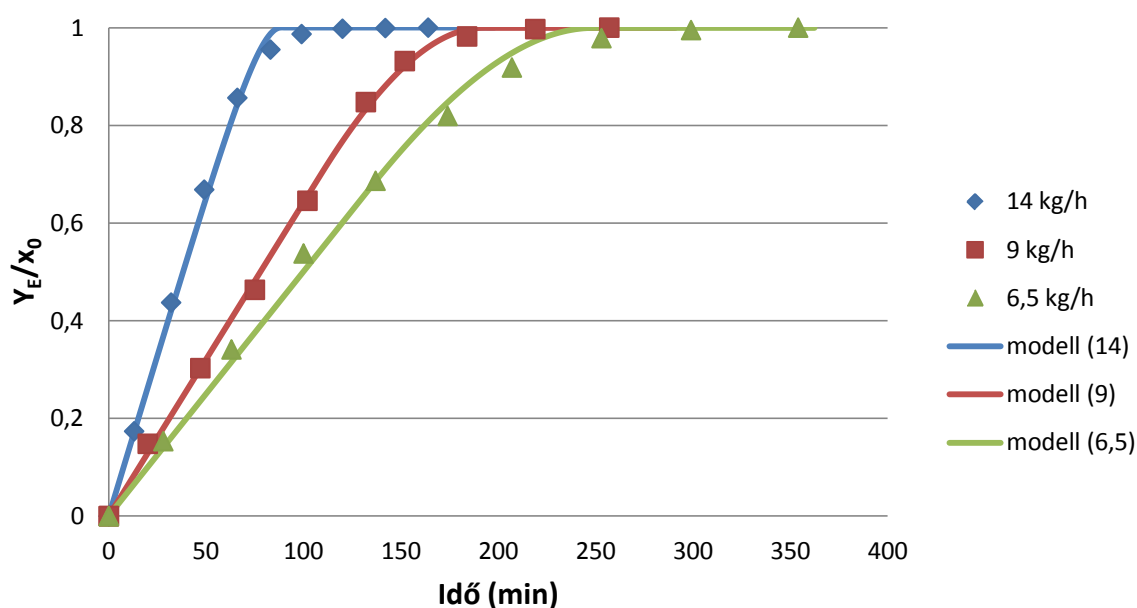
12. táblázat: A kukoricacsíra olaj és homok SFE mérés modellezési eredményei

Kísérlet	m_f (kg/h)	τ (s)	Q (-)	k_f (m/s)
1.	6,98	8403,9	3,50	1,06E-07
2.	6,97	8406,9	2,93	8,88E-08
3.	6,86	8546,2	3,50	1,04E-07
4.	4,02	14612,3	3,05	5,32E-08
5.	9,92	5919,8	2,99	1,28E-07
6.	6,93	8457,8	3,14	9,44E-08
7.	13,09	4495,6	2,69	1,52E-07
8.	5,46	10670,7	3,60	8,55E-08

Szójaolaj-homok extrakció modellezése

A szójaolaj-homok extrakciós kísérletek modellezését a fenti módon végeztem. A 6. diagram az elvégzett 12 kísérlet közül három kísérlet extrakciós görbáját tartalmazza, illetve táblázatos formában a 13. táblázatban vannak az eredmények. Mivel az extrakció a 3. diagramon jól látható módon egy késleltetéssel indul, ami az extraktorban található holttérek köszönhető, ezért korrekcióra volt szükség. A korrekció a gyakorlatban azt jelentette, hogy egy optimált idővel eltoltam minden egyes mért kísérleti pontot az x tengely mentén balra, úgy hogy az első pontokra írható egyenes az origóból induljon. Így olyan pontokat kaptam, amelyek leírására alkalmas a Sovová modell, és korrigáltam az extraktorban található holttér hatását.

6. diagram: Szójaolaj - homok extrakció modellezése



A 6. diagramon az y tengelyen nem a hozam értékeket ábrázoltam, hanem a dimenziómentes kihozatalt, hogy szemléletesebben lehessen összehasonlítani, a különböző kezdeti koncentrációjú kísérleteket. Az illesztett modellekről ugyanaz mondható el, mint a kukoricacsíra olaj-homok extrakció modellezésénél. Tehát a valódi pontokra jól illeszkedő törésmentes modellgörbéket kaptam. Ennek itt is az volt a feltétele, hogy az illesztett Q érték relative kicsi legyen, így a Sovova modell első egyenletéhez tartozó feltétel ne csak az első pár másodpercben teljesüljön.

13. táblázat: Szójaolaj – homok extrakciós kísérletek modellezési eredményei

Kísérlet	m_f (kg/h)	τ (s)	Q (-)	k_f (m/s)
1.	9,13	4884,9	0,822	1,70E-07
2.	8,99	4959,3	0,791	1,61E-07
3.	9,03	4964,8	0,758	1,55E-07
4.	11,59	3866,6	0,747	1,96E-07
5.	14,06	3215,7	0,961	3,05E-07
6.	6,54	6877,2	0,853	1,26E-07
7.	4,07	11055,9	1,211	1,11E-07
8.	9,14	6815,4	1,167	1,72E-07
9.	4,08	15532,2	1,684	1,10E-07
10.	14,09	4554,3	1,324	3,00E-07
11.	14,00	4485,5	1,363	3,08E-07
12.	4,11	15179,0	1,584	1,05E-07

5.3 Új Sherwood összefüggés

Mivel a homokkal végzett kísérletekben a modellezés eredményeként meg tudtam határozni a fluid fázis anyagátadási tényezőjét, ezért minden adat ismert ahhoz, hogy kiszámítsam a Reynolds-, a Schmidt- és a Sherwood-számokat. Ha pedig mindhárom szám értéke ismert, akkor meg lehet határozni egy összefüggést a számok között. Én az alábbi alakban kerestem a Sherwood összefüggést az irodalmi adatok alapján: $Sh = b Re^a Sc^{0,33}$

Ha ennek a kifejezésnek vesszük a logaritmusát a következő alakot kapjuk:

$$\log\left(\frac{Sh}{Sc^{0,33}}\right) = \log(b) + a \cdot \log(Re) \quad (56)$$

Tehát ha ilyen formában ábrázoljuk a dimenziómentes számokat és azokra egyenest illesztünk, akkor az egyenes tengelymetszete a tizedik hatványon adja a b konstans értékét, míg a meredekség az a tényezőt.

5.3.1 Kukoricacsíra olaj-homok kísérletek

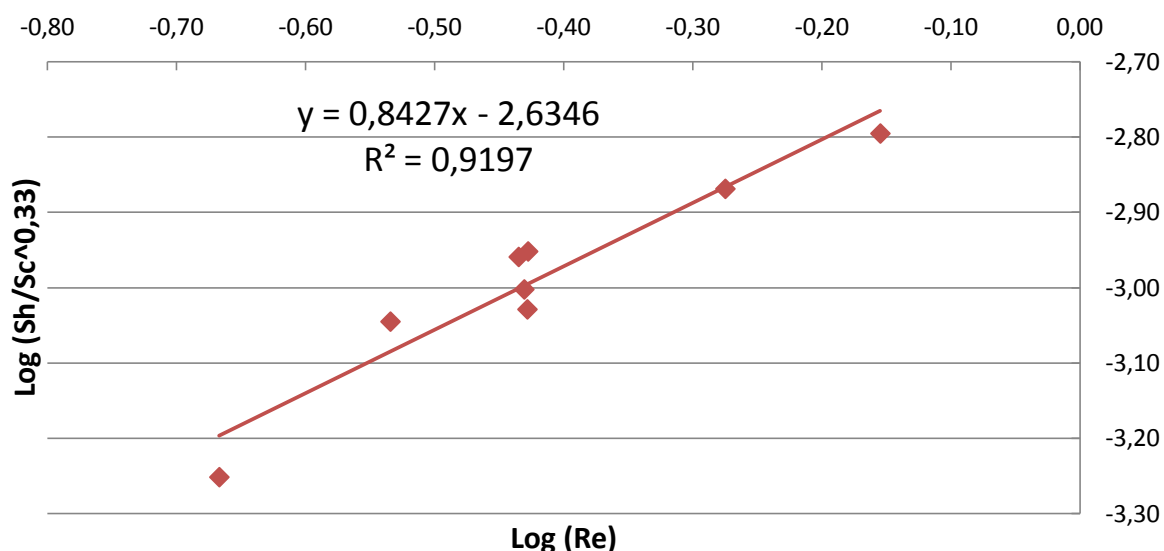
A számításhoz használt soronként változó paramétereket a 14. táblázat tartalmazza, míg a végig konstans értékű paraméterek a következők voltak: $\mu = 1,13E-4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; $\rho_f = 975,6 \text{ kg/m}^3$; $D_{12} = 5,77E-9 \text{ m}^2/\text{s}$; $d_{sv} = 1,63E-4 \text{ m}$; $Sc = 19,994$.

14. táblázat: Sherwood összefüggés illesztése a kukoricacsíra olaj-homok kísérletekre

$k_f \text{ (m/s)}$	$u \text{ (m/s)}$	Re	Sh	$\log(Sh/Sc^{0,33})$	$\log(Re)$
1,06E-07	0,0002637	0,3736	0,00300	-2,95	-0,43
8,88E-08	0,0002633	0,3731	0,00252	-3,03	-0,43
1,04E-07	0,0002593	0,3673	0,00295	-2,96	-0,43
5,32E-08	0,0001520	0,2153	0,00151	-3,25	-0,67
1,28E-07	0,0003748	0,5311	0,00364	-2,87	-0,27
9,44E-08	0,0002619	0,3710	0,00267	-3,00	-0,43
1,52E-07	0,0004942	0,7003	0,00431	-2,80	-0,15
8,55E-08	0,0002063	0,2922	0,00242	-3,04	-0,53

Az illesztett egyenest a 7. diagram tartalmazza. Ezek alapján az új Sherwood összefüggés a következő lett: $Sh = 0,0023 Re^{0,85} Sc^{0,33}$

7. diagram: Új Sherwood összefüggés konstansainak számítása (kukoricacsíra olaj-homok)



Az illesztett egyenes az R^2 érték alapján jónak mondható. A Reynolds szám kitevője az irodalomban fellelhető Sherwood összefüggésekhez hasonló, viszont a lineáris tag értéke több nagyságrenddel kisebb lett, mint a referenciának tekinthető irodalmi összefüggések. Ennek az oka egyértelműen a pórusmentességből következik.

5.3.2 Szójaolaj-homok kísérletek

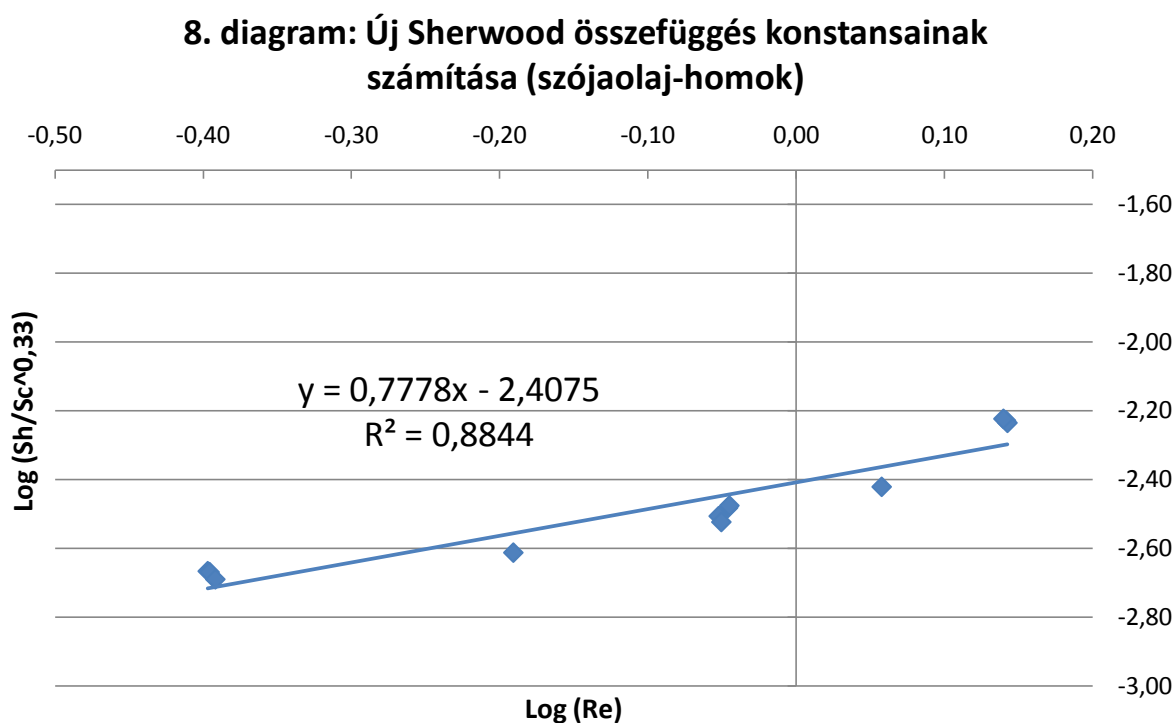
A számításhoz használt soronként változó paramétereket a 15. táblázat tartalmazza, míg a végig konstans értékű paraméterek a következők voltak: $\mu = 1,07\text{E-}4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; $\rho_f = 957,2 \text{ kg/m}^3$; $D_{12} = 5,45\text{E-}9 \text{ m}^2/\text{s}$; $d_{sv} = 2,86\text{E-}4 \text{ m}$; $Sc = 20,06$.

15. táblázat: Sherwood összefüggés illesztése a szójaolaj-homok kísérletekre

$k_f \text{ (m/s)}$	$u \text{ (m/s)}$	Re	Sh	$\log(\text{Sh}/\text{Sc}^{0,33})$	$\log(\text{Re})$
1,70E-07	0,000351	0,8995	0,00894	-2,48	-0,046
1,61E-07	0,000346	0,8865	0,00845	-2,51	-0,052
1,55E-07	0,000348	0,8901	0,00813	-2,52	-0,051
1,96E-07	0,000446	1,1419	0,01028	-2,42	0,058
3,05E-07	0,000541	1,3851	0,01604	-2,23	0,141
1,26E-07	0,000252	0,6444	0,00662	-2,61	-0,191
1,11E-07	0,000157	0,4008	0,00585	-2,67	-0,397
1,73E-07	0,000352	0,9013	0,00907	-2,48	-0,045

1,11E-07	0,000157	0,4020	0,00581	-2,67	-0,396
3,00E-07	0,000542	1,3883	0,01578	-2,24	0,142
3,09E-07	0,000539	1,3796	0,01621	-2,22	0,140
1,05E-07	0,000158	0,4056	0,00554	-2,69	-0,392

Az adatok alapján illesztett egyenest a 8. diagram tartalmazza.



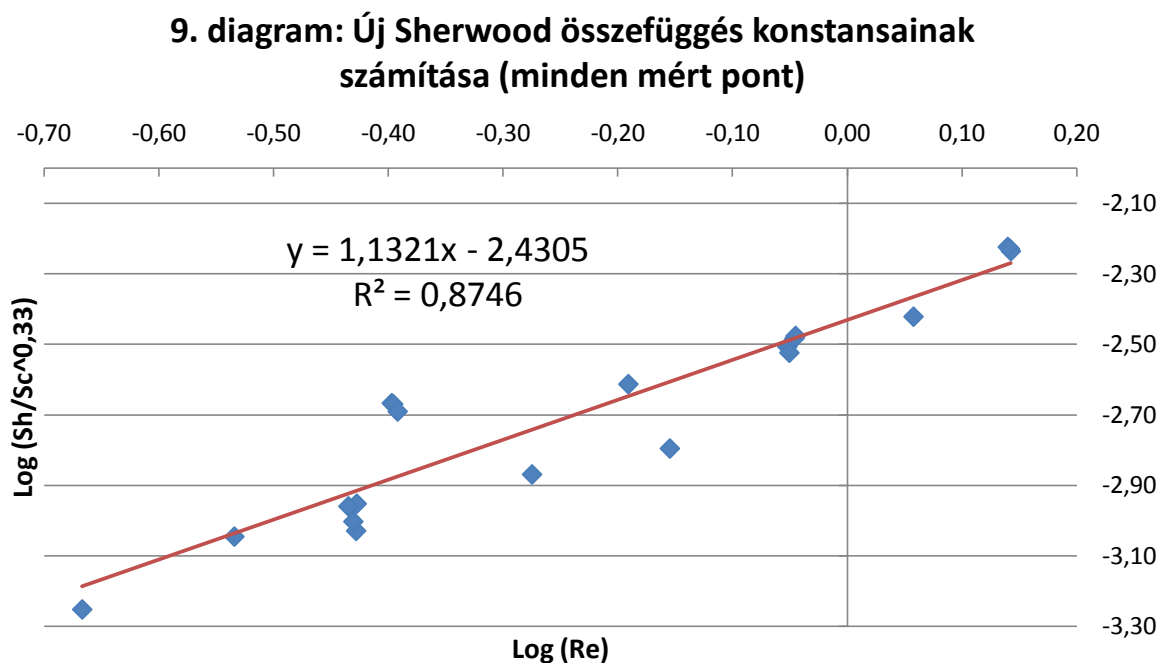
A szójaolaj-homok kísérletekre megállapított új Sherwood összefüggés a következő lett: $Sh = 0,0039 Re^{0,78} Sc^{0,33}$

Az illeszkedés az R^2 érték alapján nem mondható túlságosan jónak, ebben az esetben. Ez annak köszönhető többek között, hogy a két szélső értékben is történtek ismétléses mérések. A kísérleti pontokra illesztett egyenes helyett egy enyhén emelkedő görbe jobban illeszkedne, ám a Sherwood összefüggést ilyen alakban kell keresni!

A kapott értékek ennek ellenére nagyon hasonlítanak az előző kísérletsorban kapott eredményekhez. Ami viszont azt jelenti, hogy már két különböző anyaggal végzett extrakciós kísérletsorozat is kicsi lineáris tagot adott a Sherwood összefüggésben.

5.3.3 Adatok egyszerre ábrázolva

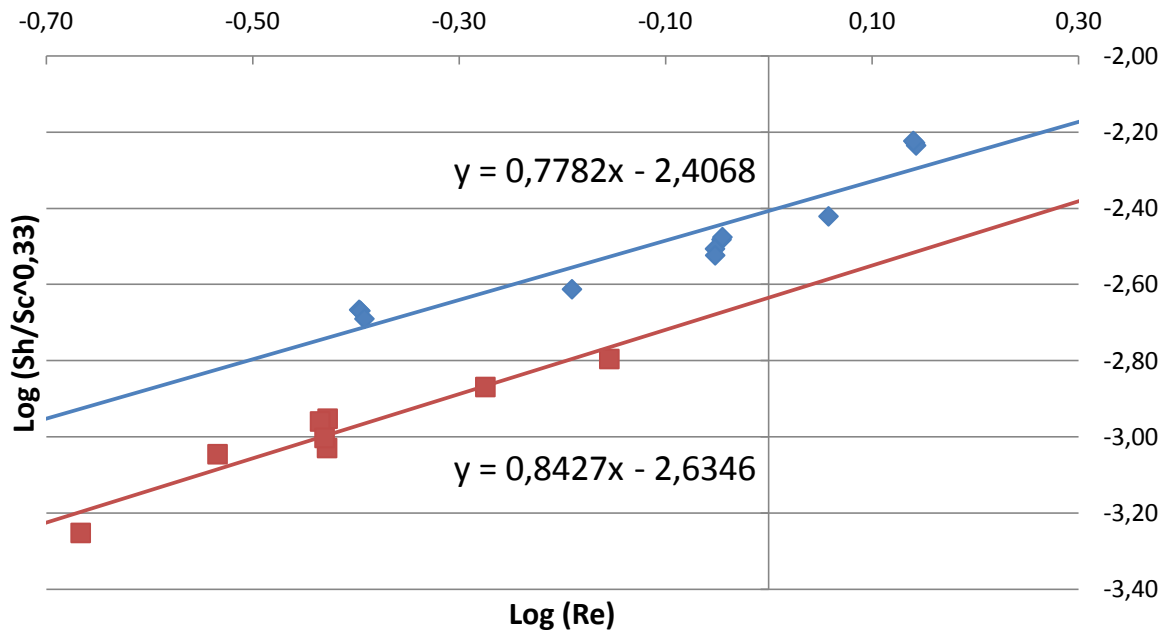
Mivel a két kísérletsorozatban kapott Sherwood összefüggés nagyon hasonló, ezért érdemes lehet egyszerre ábrázolni a mért pontokat és közösen illeszteni egy egyenest rájuk. Ez látható a 9. diagramon.



Az egyszerre ábrázolt összes pontra illesztett egyenesből számolt képlet a következőképpen néz ki: $Sh = 0,0037 Re^{1,13} Sc^{0,33}$

Az így kapott egyenes illeszkedése nem a legjobb, viszont ha csak az R^2 értéket vesszük figyelembe, akkor túlságosan rossznak se mondható. Ám fontos megfigyelni, hogy a közös képlettel kapott Reynolds-szám kitevő mennyivel eltér a két külön külön kapott eléggé hasonló értéktől. Ehhez még hozzá jön az is, hogy az irodalmi adatok alapján a Reynolds kitevőt 0,85 körülre várjuk, szemben az itt eredményül kapott 1,13-al. Ennek az okát szemlélteti a 10. diagram ahol szintén közösen ábrázoltam a két kísérletsorozat pontjait, de itt már egymástól elkülönítve.

10. diagram: Új Sherwood összefüggés konstansainak számítása (két egyenessel)



A diagramról látszik, hogy a két kísérletsor adatai szeparálódnak, és semmiképpen sem lehet őket egy egyenesre illeszteni. Az eltérés oka további vizsgálat tárgyát fogja képviselni, hogy kiderüljön van-e valamilyen hiba a számolt és mért paraméterekben, esetleg a modellillesztésben. Addig is az adatok alapján látható, hogy nem lehet egy univerzális egyenessel leírni a két ponthalmazt, viszont az megállapítható, hogy a két Reynolds-szám kitevő nagyon hasonló, és az értéke is olyan, amelyet az irodalmi példák alapján várnánk.

A javaslatom az, hogy a kapott két Reynolds-szám kitevő átlagolása után fixáljuk ezt a paramétert és így illesszünk az adatpontokra két különböző tengelymetszetű egyenest, ahogy ez a 11. diagramon látható. Ezek alapján az eredményeim:

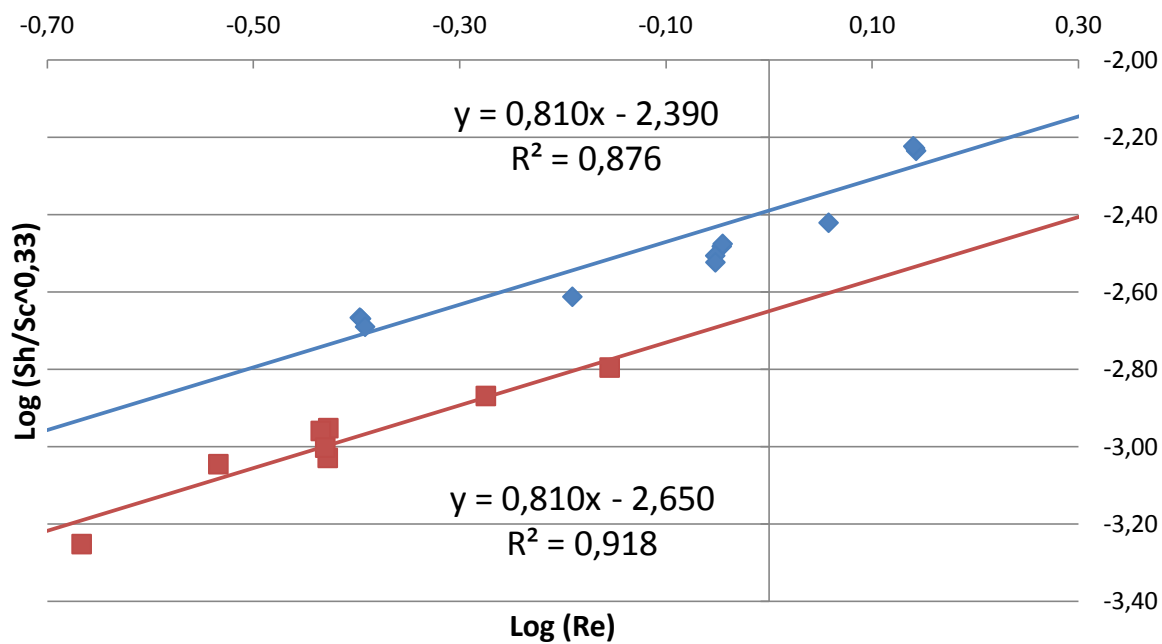
Sherwood összefüggés kukoricacsíra olajra:

$$Sh = 0,0022 Re^{0,81} Sc^{0,33}$$

Sherwood összefüggés szójaolajra:

$$Sh = 0,0041 Re^{0,81} Sc^{0,33}$$

11. diagram: Új Sherwood összefüggés konstansainak számítása (két egyenessel, egy meredekséggel)



5.4 Összefoglalás

A kétféle növényi olajjal és pórusmentes homokkal végzett kísérletsorozataim eredményeként felállítottam két új Sherwood összefüggést, ami a maga nemében páratlan az irodalomban, ugyanis ehhez hasonló kísérleteket még nem publikáltak mások.

Az új összefüggés kukoricacsíra olajra: $Sh = 0,0022 Re^{0,81} Sc^{0,33}$

Az új összefüggés szójaolajra: $Sh = 0,0041 Re^{0,81} Sc^{0,33}$

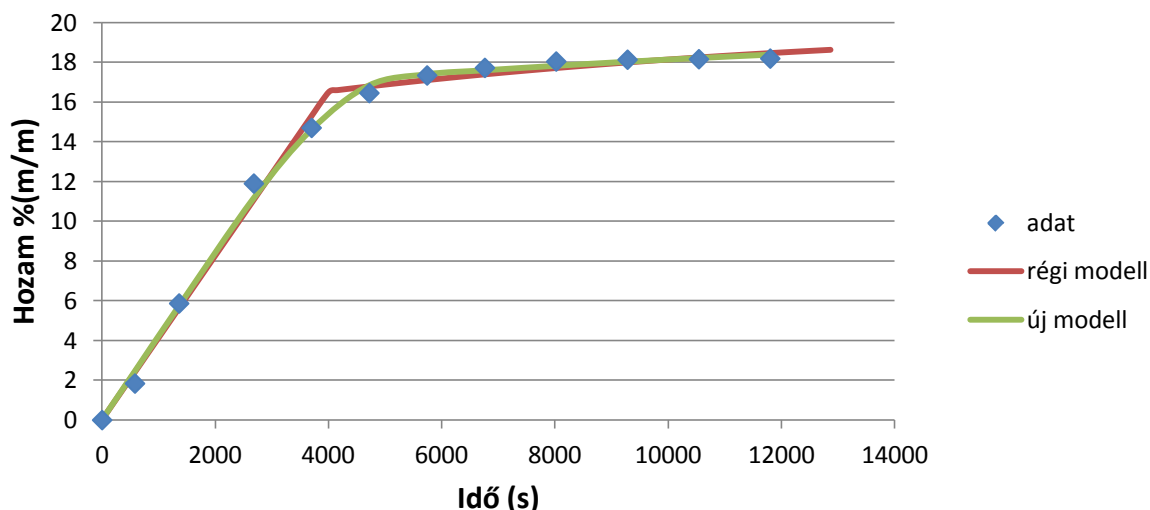
A Sherwood összefüggést a modellezésben a fluid fázisú anyagátadás becslésére szokták felhasználni, ezért fontos megállapításnak tartom, hogy az egyenlet lineáris konstansa számításaim szerint több nagyságrenddel kisebb, mint a legtöbb irodalomban fellelhető összefüggésé. Ebből azonnal következik, hogy a fluid fázisú anyagátadást túlbecsülik.

A Reynolds-szám kitevőjére hasonló eredményt kaptam, mint Tan és munkatársai, akiknél ez az érték 0,83 lett, illetve Puiggene és munkatársai, akik 0,8-as értéket állapítottak meg [31-32]. Tehát nagy valószínűség szerint az általam mért 0,81-es érték jól használható lesz.

Munkám során még elvégeztem egy hagyományos növényi anyag (szója) szuperkritikus extrakcióját, illetve modellezését is. A modellillesztéshez szükséges fluid fázisú anyagátadást egy az irodalomból vett Sherwood összefüggésből nyertem. Ám megállapítottam, hogy az ebből a paraméterből számított Q modellparaméter értéke korlátozza a Sovová modell megfelelő alkalmazhatóságát és egy a valóságot rosszul leíró modellt kaptam.

A 12. *diagramon* ábrázoltam egy szója extrakciós kísérlet adatpontjait, illetve a régi és az új Sherwood összefüggés segítségével elvégzett modellillesztés görbéit. Látható, hogy az új modell nem tartalmazza a természetidegen törést és jobban illeszkedik a pontokra.

12. diagram: A régi és új modell illeszkedése a növényi extrakciós pontokra



Munkám során tapasztaltam egy holtidőt az extrakciós görbékben, ami az extraktortér kihasználatlanságából ered. Ennek a holtidőnek a becslése bizonytalan, viszont a modellezéshez szükség van az adatok korrekciójára ezzel az időtartammal. A pontosabb modellezés érdekében a jövőben tervezem olyan kísérleteket elvégzését, amelyekkel ez a nem kívánt hatás kiküszöbölhetővé válik.

Ezen felül tervezem még egy új növény vizsgálatát pórusmentes homokról történő extrakcióval, hogy megállapítsam mennyire használható a felállított új Sherwood összefüggés. Illetve hogy, eldöntsem követtem-e el valahol hibát valamelyik kísérletsorozatban, aminek következtében a dimenziómentes számokkal ábrázolt kísérleti pontok nem egy egyenesre esnek.

6 Irodalomjegyzék

- [1] Simandi B., Székely E., Extrakció in Simandi B. (szerk) Vegyipari Műveletek II, Typotex kiadó, Budapest (2011)
- [2] <http://www.co2storage.org.uk/> 2011.10.11.
- [3] Kurt Zosel, Process for the separation of mixtures of substances, US Patent: 3.969.196, Germany Mulheim (1969)
- [4] <http://www.carbon-dioxide-properties.com> 2011.10.11.
- [5] Kiss B., Olajnövények, növényolajgyártás, Mezőgazda Kiadó, Budapest (2006) 116.
- [6] Hunek J., Vegyipari műveletek VI. Extrakció, Műegyetemi Kiadó, Budapest (1992) 92-93
- [7] Simándi B., Sawinsky J., Deák A., Kemény S., Fogassy E., Fekete J., Tömösközi S., A szuperkritikus extrakció néhány alkalmazása, Olaj Szappan Kozmetika 45 (1996), 36-41.
- [8] Gamse T., Application of supercritical fluids, Olaj Szappan Kozmetika 49 (2000), 21-26.
- [9] Bertucco A., Vetter G., High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications, Elsevier, Amsterdam (2001)
- [10] Simándi B., Sawinsky J., A szuperkritikus oldószerek új ipari alkalmazásai, Olaj Szappan Kozmetika 51 (2002), 3-9.
- [11] Kikic I., Fabiana E., Application of supercritical fluids in pharmaceutical industry, Olaj Szappan Kozmetika 51 (2002), 10-16.
- [12] Saul N. Katz, Method for decaffeinating coffee with a supercritical fluid, US Patent: 4.820.537, USA N.Y. (1989)
- [13] <http://www.natex.at/references.html> 2011.10.09.
- [14] <http://faostat.fao.org> 2011.10.11.
- [15] <http://en.wikipedia.org/wiki/Soybean> 2011.10.15.
- [16] <http://en.wikipedia.org/wiki/Maize> 2011.10.15.

- [17] Nagy Bence, A szuperkritikus extrakció modellezése, PhD értekezés, Budapest (2010)
- [18] Sovová H., Komers R., Kučera J., Jež J., Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Caraway Essential Oil, *Chemical Engineering Science* 49 (1994), 2499-2505.
- [19] Stastová J., Jež J., Bártlová M., Sovová H., Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂-III. Extraction from sea buckthorn, *Chemical Engineering Science* 51 (1996), 4347-4352.
- [20] Sovová H., Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂- I. Modelling of extraction curves, *Chemical Engineering Science* 49 (1994), 409-414.
- [21] Sovová H., Kučera J., Jež J., Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂-II. Extraction of Grape Oil, *Chemical Engineering Science* 49 (1994), 415-420.
- [22] Sovová H., Jež J., Bártlová M., Stastová J., Supercritical carbon dioxide extraction of black pepper, *The Journal of Supercritical Fluids* 8 (1995), 295-301.
- [23] Ghazouani J., Chouaieb O., Bellagi A., Evaluation of the parameters of the Bender equation of state for low acentric factor fluids and carbon dioxide, *Thermochimica Acta* 432 (2005), 10-19.
- [24] Sovova H., Procházka J., Calculations of compressed carbon dioxide viscosities, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32 (1993), 3162-3169.
- [25] Vesovic V., Wakeham W. A., Olchoway G. A., Sengers J. V., Watson J. T. R., Millat J., The transport properties of carbon dioxide, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 267 (1986), 1038-1043.
- [26] Eaton A. P., Akgerman A., Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical Fluids, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36 (1997), 923-931.
- [27] Jaehoon K., Ruben G. C., Deposition of small organic molecules by the displacement of two immiscible supercritical phases, *Langmuir* 22 (2006), 2117-2129.
- [28] Chrastil J., Solubility of solids and liquids in supercritical gases, *Journal of Physical Chemistry* 86 (1982), 3016-3021.

- [29] del Valle J. M., Aguilera J. M., An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27 (1988), 1551-1553.
- [30] Catchpole O. J., *Supercritical Packed Bed Extraction: A Review*, Process Industries Power the Pacific Rim: Sixth Conference of the Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering; Twenty-first Australasian Chemical Engineering Conference, Official Proceedings of Combined Conference, Barton, ACT: Institution of Engineers, Australia, (1993), 233-236.
- [31] Tan C. S., Liang S. K., Liou D. C., Fluid-solid mass transfer in a supercritical fluid extractor, *The Chemical Engineering Journal* 38 (1988), 17-22.
- [32] Puiggené J., Larrayoz M. A., Recasens F., Free liquid-to-supercritical fluid mass transfer in packed beds, *Chemical Engineering Science* 52 (1997), 195-212.
- [33] King J. W., Cygnarowicz-Provost M., Favati F., Supercritical fluid extraction of evening primrose oil kinetic and mass transfer effects, *Italian Journal of Food Science* 9 (1997), 193-204.
- [34] Wakao N., Funazkri T., Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds : Correlation of sherwood numbers, *Chemical Engineering Science* 33 (1978), 1375-1384.
- [35] Mongkholkhajornsilp D., Douglas S., Douglas P. L., Elkamel A., Teppaitoon W., Pongamphai S., Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds- a modelling study, *Journal of Food Engineering* 71 (2005), 331-340.
- [36] Allen T., *Particle size measurement*, Chapman and Hall, London (1981), 3rd edition, 139-140.
- [37] Fonyó Zs., Fábry Gy., *Vegyipari Művelettani alapismeretek*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1998), 245-251.
- [38] Rosin P., Rammler E., Laws governing the fineness of powdered coal, *Journal of the Institute of Fuel* 7 (1933), 29-36.
- [39] Bennett J. G., Broken coal, *Journal of the Institute of Fuel* 15 (1936), 22-29.

- [40] Kósa L., Lukenics J.-né, Verba A., Vegyipari géptan II., Műegyetemi Kiadó, Budapest (1997), 157-162.