

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kemiantekniikka

Opinnäytetyö

Ismo Huusko

YLIKRIITTINEN UUTTO

Työn valvoja  
Työn teettävä  
Tampere 2008

Lehtori Anne Ojala  
Tampereen ammattikorkeakoulu, lehtori Väliaho

## TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kemiantekniikka

Huusko, Ismo

Ylikriittinen uutto

Opinnäytetyö

31 sivua

Työn valvoja

Lehtori Anne Ojala

Työn teettäjä

Tampereen ammattikorkeakoulu

Lokakuu 2008

Hakusanat

Ylikriittinen uutto, SFs, SFE, uutto, ylikriittiset nesteet, erottelu

### TIIVISTELMÄ

Tässä opinnäytetyössä on pyritty kuvaamaan, millainen prosessi ylikriittinen uutto on ja mitä siltä vaaditaan. Tavoitteena on ollut luoda yleiskuva ylikriittisestä uuttoprosessista ja selvittää sen ominaisuuksia ja vaatimuksia.

Tutkimusmenetelmänä on ollut pääasiassa alan kirjallisuuteen ja tutkielmiin tutustuminen.

Ylikriittinen uutto voidaan suorittaa joko panosprosessina, jatkuvatoimisena prosessina tai puolijatkuvana prosessina. Kaikissa näissä prosesseissa tärkeää on oikean ylikriittisen fluidin valitseminen ja oikeiden olosuhteiden ylläpitäminen, jotta päästäisiin mahdollisimman suureen halutun komponentin saantoon.

Ylikriittinen uutto jaetaan yleensä kolmeen vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa saadaan yleensä suurin osa uuton saannosta eikä aineensiirto ole rajoittava tekijä. Toisessa vaiheessa aineensiirto muuttuu merkittäväksi tekijäksi ja uuton kannattavuus laskee. Viimeisessä vaiheessa liukenevuutta kontrolloidaan ainoastaan aineensiirron avulla eikä tämä vaihe ole enää teollisuudessa kannattavaa, vaan sitä käytetään yleensä vain kokeellisessa työssä.

Uuttolaitteen pohjalle kerääntyneen ylikriittisen fluidin annetaan kiehua kuivaksi ja se kerätään uudelleen käytettäväksi seuraavassa uutossa. Fluidin kiehattua loppuun voidaan kerätä uuttolaitteen pohjalle saostunut uutosto talteen.

TAMPERE UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Degree program in chemical engineering

Chemical engineering

Huusko, Ismo

Supercritical fluid extraction

BS thesis

31 pages

Supervisor

Lecturer Anne Ojala

Commissioned by

Tampere university of applied sciences

October 2008

Key words

Supercritical fluid extraction, SFs, SFE, extraction, supercritical fluids, separation

ABSTRACT

The aim of this thesis was to describe what kind of process supercritical fluid extraction is and what these process requirements are. The goal was been to get an overview of supercritical fluid extraction and clarify its properties and requirements.

Supercritical fluid extraction can completed either batch process, continuous process or semi continuous process. In all process mentioned above, it is important to choose a proper supercritical fluid and keep up the right process conditions to get maximum yield of the desired component.

Supercritical fluid extraction is usually divided in three stages. Most of the yield is usually achieved in the first stage and mass transfer is not the limiting factor. In the second stage, mass transfer becomes the driving force of extraction and the process is not so economic anymore. In the last stage, solubility is controlled only by mass transfer rate and this stage is no longer cost-efficient in industry. Usually, this stage is only used in the research work.

Supercritical fluid, which is gathered from the bottom of the extraction vessel is boiled dry and recycled for re-use. When fluid was boiled out, the extract could be collected.

## ALKUSANAT

Suomessa ylikriittinen uutto on saanut vain vähän huomiota kehittyneestä ja erittäin käyttökelpoisesta teknologiastaan huolimatta. On ollut mielenkiintoista perehtyä tähän teknologiaan ja oppia uusia asioita. Olen saanut myös soveltaa Tampereen ammattikorkeakoulussa hankittua tietoa ja tekniikan ymmärrystä, josta on ollut korvaamaton apu tätä työtä tehdessä. Suuren haasteen tämän opinnäytetyön tekemiseen on myös tuonut lähes kaiken lähdemateriaalin vieraskielisyys.

Opinnäytetyötä tehdessäni olen ollut taloudellisesti riippumaton kaikista yksityisistä tahoista. Korvaamattomana apuna minulle on työtä tehdessäni ollut avopuolisoni Minna Ketokunnas, joka ansaitsee erityisen kiitoksen jaksamisestaan ja suuresta tuestaan näinä päivinä. Oman kiitoksensa ansaitsevat myös Jurvan kirjaston henkilökunta kuin myös tämän opinnäytetyön lopulliseen muotoon saattamisessa auttaneet Ritva Anttila sekä Heikki Nevala.

Haluan myös kiittää kaikkia ystäviäni ja perheeseeni kuuluvia. Heidän tukensa on ollut tärkeää näinä vuosina, jotka olen opiskellut Tampereen ammattikorkeakoulussa.

Tampereella 15.lokakuuta 2008

Ismo Huusko

## SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	6
1.1. Historia.....	6
1.2. Opinnäytetyön aihe, asetus ja rajaus.....	8
2. YLIKRIITTISET FLUIDIT.....	9
2.1. Ylikriittisten fluidien ominaisuudet.....	9
2.2. Modifioidut ylikriittiset fluidit .....	13
3. YLIKRIITTISET UUTOT.....	15
3.1. Ylikriittisten uuttojen jaottelu mittakaavan perusteella.....	15
3.2. Panosuutto .....	16
3.3. Jatkuvatoiminen uutto.....	19
3.4. Uuttokäyrät ja uuton tehokkuus .....	20
4. UUTTOSTRATEGIAT .....	23
4.1. Uutettavuuden määräävät tekijät.....	23
4.2. Uuttoskenaariot .....	25
4.3. Uuttoprofiilit .....	27
5. YHTEENVETO .....	30
LÄHDELUETTELO.....	31

## 1. JOHDANTO

### 1.1. Historia

Baron Cagniard de la Tour raportoi ensimmäisestä havaittavasta ylikriittisestä tapahtumasta vuonna 1822. Hän havaitsi visuaalisesti, että kaasu-nesteraja hävisi, kun tiettyjen materiaalien lämpötilaa nostettiin suljetussa lasiastiassa. Näissä ensimmäisissä kokeissa löydettiin aineen kriittinen piste. /3, s.1/

Ensimmäiset työntekijät, jotka demonstroivat ylikriittisten nesteiden liuotusvoimaa kiinteisiin aineisiin, olivat Hannay ja Hogarth vuonna 1879. He tutkivat koboltti(II)kloridin, rauta(III)kloridin, kaliumbromidin ja kaliumjodidin liukenevuutta ylikriittisessä etanolissa (kriittinen lämpötila  $T_c = 243 \text{ °C}$ , kriittinen paine  $P_c = 63 \text{ atm}$ ). He havaitsivat, että metallikloridien konsentraatiot ylikriittisessä etanolissa olivat paljon suuremmat, kuin niiden höyrynpaineet yksin antaisivat olettaa. He huomasivat myös, että painetta nostamalla aineet liukenivat ja painetta laskemalla lienneet materiaalit saostuivat. Myöhemmin Buchner raportoi, että tiettyjen haihtumattomien orgaanisten materiaalien liukenevuus hiilidioksidissa ( $\text{CO}_2$ ) ylikriittisten olosuhteiden vallitessa oli myös suuruusluokkaa suurempi, kuin olisi voinut odottaa ainoastaan höyrynpaineen huomioon ottaen. /3, s.1/

Vaikka ylikriittisen fluidin liuotuskapasiteetti määritettiin sen tiheyden mukaan, seosten uuttaminen ja erotteleminen ylikriittisillä fluideilla (SFs) herätti vain vähän kiinnostusta suunnilleen 1900-luvun puoleenväliin asti. Kiinnostusta ylikriittisten fluidien käyttöön prosessioperaatioissa kuitenkin oli, niinpä vuonna 1936 Wilson, Keith ja Haylett kehittivät propaani-deasfaltointi-prosessin voiteluöljyjen jalostukseen. Selektiivinen erottelu voiteluöljysyötteestä parafiiniksi, bitumiksi, raskaiksi lopputuotteiksi, naftoliksi ja puhdistetuksi kevytöljyksi oli saavutettu. Prosessin kehitys ei lähtenyt ylikriittisten fluidien olosuhteista, mutta se kuitenkin selvensi ja todisti fluidien liuotustehokkuuden lämpötilaa ja painetta muuttamalla kriittisen pisteen läheisyydessä. Muutamaa vuotta myöhemmin kehitettiin Solenox-prosessi kasvi- ja kalaöljyjen erotukseen sekä jalostukseen. Prosessi keskittyi

kasviöljyjen monityydyttymättömiin trioglyserideihin sekä A-vitamiinin jalostukseen kalaöljystä käyttäen propaania selektiivisenä liuottimena. 1970-luvulla yritykset parantaa öljynjalostustekniikkaa johtivat Kerr McGee -yhtiön kehittämään residium oil supercritical extraction -prosessiin (ROSE, vapaasti suomennettuna jäännösöljyn ylikriittinen uutto), joka suunniteltiin poistamaan matalan kiehumispisteen tuotteet raakaöljyn tislausjätteestä. Prosessissa alikriittistä pentaania käytettiin eristämään kevyemmät komponentit raskaimmista. Tämän jälkeen kevyemmät komponentit eroteltiin lämmittämällä pentaani ylikriittisiin lämpötiloihin vakioaineessa, joka aiheutti pentaanin tiheyden alenemisen ja aluksi korkeasti viskoosisen fraktion erottumisen raskaasta öljyfraktiosta. /3, s.2/

Merkitsevä edistysaskel ylikriittisessä uutossa oli Zoselin patentti, joka antoi alkusysäyksen laaja-alaiselle tulevaisuuden työlle. Vuonna 1970 Zosel raportoi poistaneensa kofeiinin vihreästä kahvista hiilidioksidin avulla. Tämä prosessi suoritettiin liuottamalla papuja vedessä ja sen jälkeen upottamalla ne ylikriittiseen hiilidioksiidiin. Tehokkaassa papujen kofeiinin uutossa vesi oli oleellinen tekijä. Nykyään on julkaistu yli kymmenen patenttia, jotka koskevat kofeiinin poistamista kahvista. 1990-luvun loppupuolella vuosittainen liikevaihto kofeiinin poistamiselle USA:ssa oli n. 2–3 miljardia dollaria. /3, s.2/

Vuodesta 1980 ylikriittinen uutto (SFE) on nopeasti kehittynyt etenkin seuraavilla alueilla: humala mäkistä, kolesteroli voista, parfyymit ja aromit luonnollisista tuotteista, jäljelle jääneet liuottimet ja monomeerit polymeereistä ja tyydyttämättömät rasvahapot kalaöljystä. /3, s.2/

Vuonna 1990 Yhdysvalloissa perustettiin Joint Association for the Advancement of Supercritical Fluid Technology (JAAST, vapaasti suomennettuna Yhteenliittymä ylikriittisen tekniikan kehittämiseen) kehittämään ja levittämään tietoisuutta ylikriittisten nesteiden käytöstä puhdistuksessa. Ryhmän tavoitteena oli tukea ympäristöystävällistä valmistusta ja tyydyttää sillä valtion ja teollisuuden tarpeet. Vuoteen 1990 perustuva budjetti osoitti, että n. 20 % maailmassa tuotetusta 1,2 miljoonasta tonnista kloorifluorihiltä (CFCs) käytettiin osien puhdistukseen.

Epävirallinen tutkimus ennusti, että 5–50 % käytetystä yhdisteestä pystyttäisiin korvaamaan SF-CO<sub>2</sub> puhdistuksella. Ylikriittinen hiilidioksidi on myös erittäin käytännöllinen elintarvike- ja lääketeollisuudessa, joissa uuteaineen myrkyllisyys, liuottimen talteen saaminen ja terminen tasapaino ovat tärkeitä asioita. Ylikriittiset fluidit ovat myös ainutlaatuinen ryhmä ei-vesiperäisiä yhdisteitä, joissa biokatalyyttiset reaktiot voivat tapahtua. Biokatalyytin selektiivisyyttä ja aktiivisuutta voidaan muunnella muuttamalla ylikriittisen nesteen tiheyttä. /3, s.3/

Ylikriittinen tekniikka on kehittynyt huomasti ja sitä käyttävät mm. kemian insinöörit, kemistit, elintarvike- ja materiaalitutkijat, argonomit ja biotekniikan sekä ympäristötekniikan tutkijat. Viimeiset kaksikymmentä vuotta ovat muokanneet ylikriittisten fluidien käyttöä suurista kokonaisuuksista myös, monimutkaisten, kalliiden ja erittäin spesiaalisten aineiden suuntaan. Teknologian valjastaminen uusien tuotteiden eristämiseksi ja puhdistamiseksi vaatii perinpohjaista tuntemusta ylikriittisten fluidien molekyyliarakenteesta, faasien käyttäytymisestä, liuosvälittäjän vaikutuksesta, liuotusprosesseista liuottimen ja nestefaasin välillä sekä kuljetusominaisuuksista. /3, s.3/

## 1.2. Opinnäytetyön aihe, asetus ja rajaus

Tampereen ammattikorkeakoulun opettaja Esa Väliaho ehdotti minulle opinnäytetyön aiheeksi ylikriittistä uuttoa, ja keväällä 2008 sovimme, että teen työni kyseisestä aiheesta.

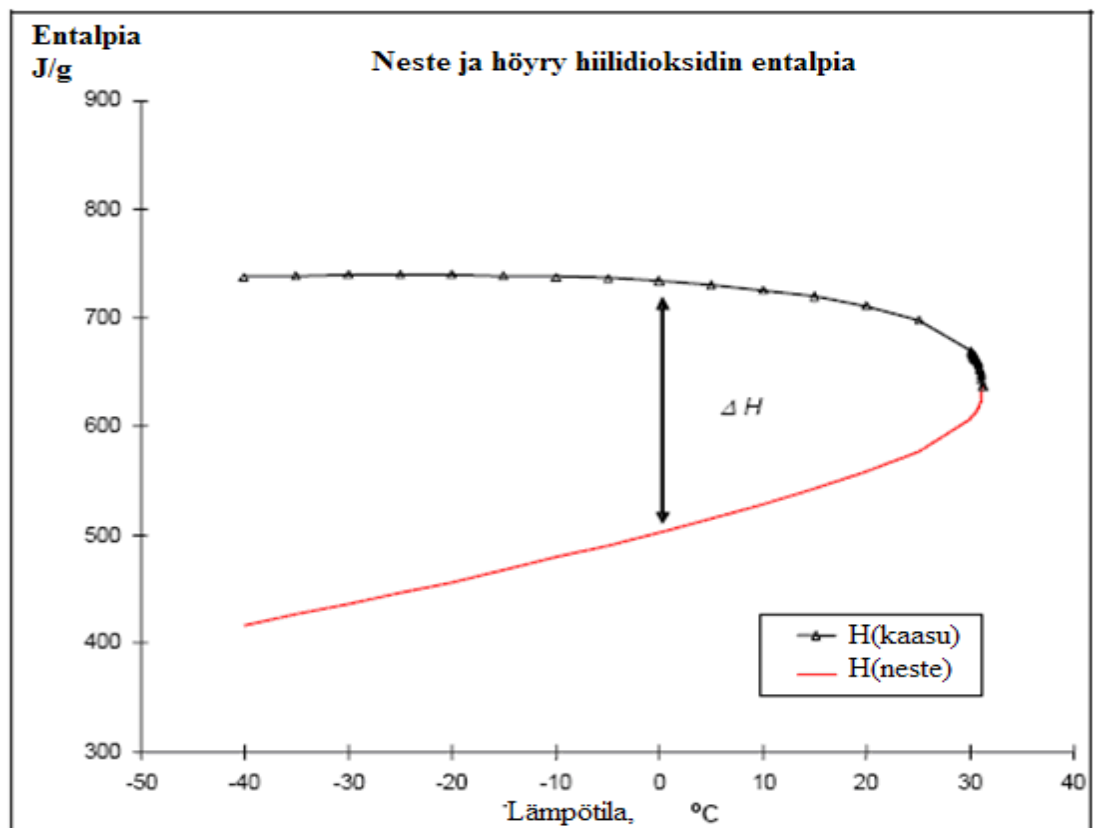
Työssä käsitellään yleisesti ylikriittisiä prosesseja sekä uutettavuuden määrääviä tekijöitä. Työn tarkoituksena on antaa yleiskuva ylikriittiseen uuttoon, eikä niinkään keskittyä pieniin yksityiskohtiin. Tarkoituksena on, että lukija saisi, käsityksen mitä ylikriittinen uutto tarkoittaa, missä sitä voidaan soveltaa ja mitkä seikat ovat rajoituksena ylikriittisen uuton käytölle.

Itselleni tämä työ merkitsi tutustumista kokonaan uuteen teknologiaan ja työtä tehdessäni huomasin kuinka laajasti ylikriittistä tekniikkaa voidaan soveltaa..

## 2. YLIKRIITTISET FLUIDIT

### 2.1. Ylikriittisten fluidien ominaisuudet

Aine on ylikriittisessä tilassa, kun sen lämpötila ja paine ylittävät nesteen/höyryn kriittisen pisteen. Tässä pisteessä kaasu- sekä nestefaasi yhdistyvät ja niiden höyrystymisentalpia on nolla (kuva 1). Ylikriittisen nesteen liuotustehokkuus on kääntäen verrannollinen liuottimen tiheyteen kriittisellä alueella. Laskenut tiheys aiheuttaa helpomman juoksevuuden ja ylikriittinen fluidi alkaa käyttäytyä kuin nestemäinen liuotin. /2, s.16/



Kuva 1. Kaasumaisen ja nestemäisen hiilidioksidin entalpia lämpötilan funktiona.

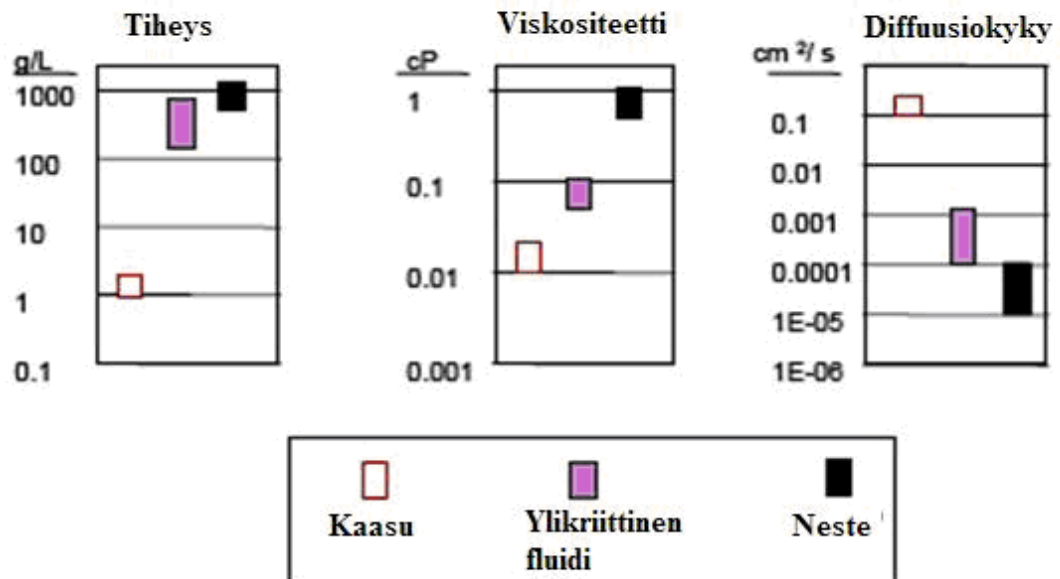
/2, s.18/

Taulukossa 1 ja kuvassa 2 on kuvattuna hiilidioksidin ja muiden ylikriittisten fluidien fysikaaliset ominaisuudet.

Taulukko 1. Eri yhdisteiden kriittiset ominaisuudet. /2, s.16/

Yhdiste	Kiehumispiste yhden atm-paineessa °C	Kriittinen lämpötila °C	Kriittinen paine bar	Kriittinen tiheys kg/l
CO <sub>2</sub>	-78,9 *	31,3	73,8	0,448
NH <sub>3</sub>	-33,4	132,3	112,8	0,240
H <sub>2</sub> O	100,0	374,4	227,8	0,344
N <sub>2</sub> O	-89,0	36,2	72,4	0,457
Metanoli	64,7	240,5	79,9	0,272
Etanoli	78,4	243,4	64,0	0,276
2-propanoli	82,5	235,3	48,0	0,273
Etaani	-88,0	32,4	49,3	0,203
n-Propaani	-44,5	96,8	43,0	0,220
n-Butaani	-0,5	152,0	38,5	0,228
n-Pentaani	36,3	196,6	34,3	0,232
n-Heksaani	69,0	234,2	30,6	0,234

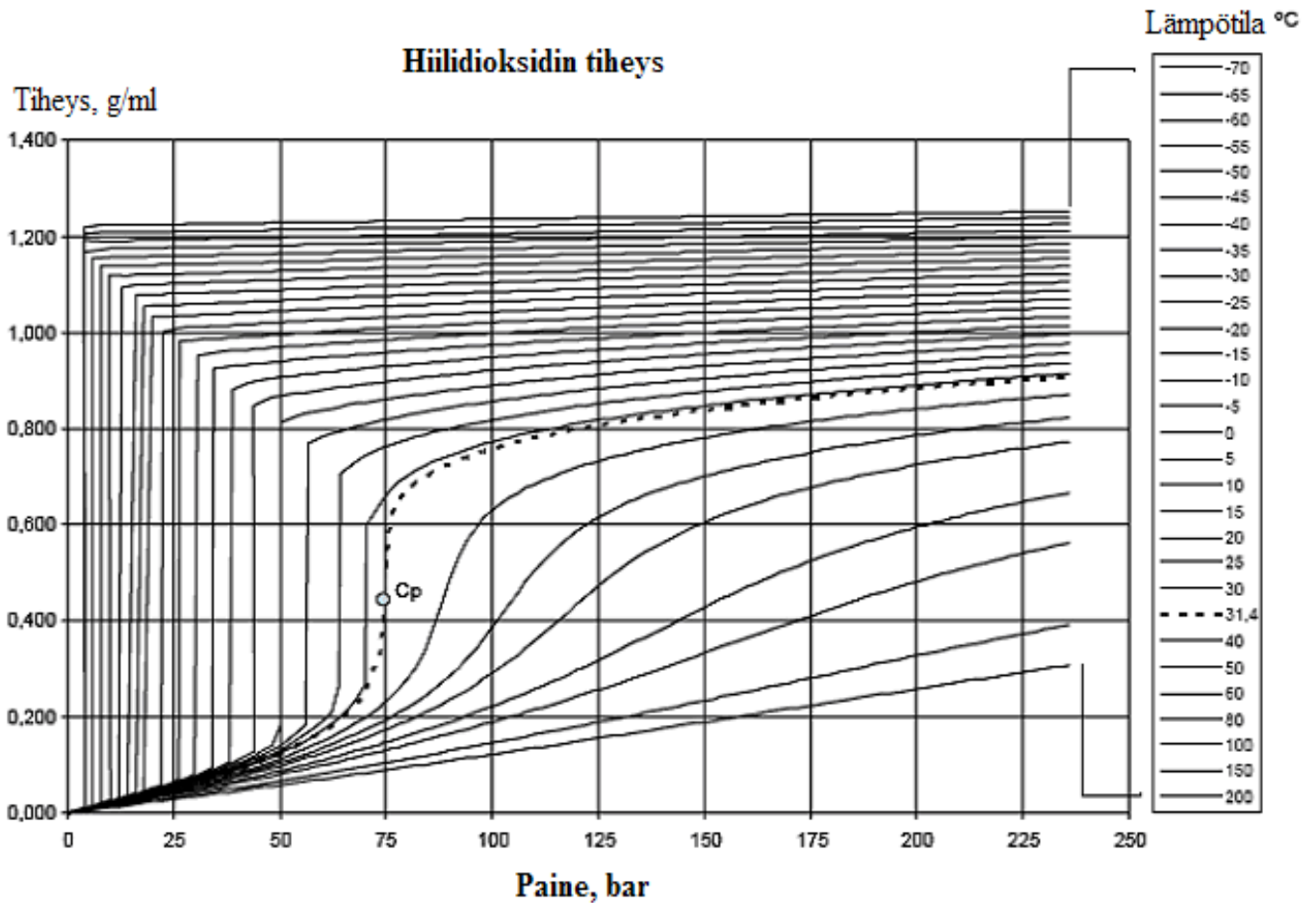
\* sublimoitumislämpötila



Kuva 2. Fluidien fysikaalisten ominaisuuksien vertailua. /2, s.17/

Lämpötila-alueet ylikriittisten fluidien prosesseissa riippuvat käytetystä fluidista ja taulukossa 1 esitettyjen keskinäisten kriittisten arvojen vaikutuksesta. Enemmistö ylikriittisistä töistä tehdään hiilidioksidilla, jonka kriittinen lämpötila ( $T_c$ ) on  $31,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $304,6\text{ K}$ ). Käytännöllisyyden takia vettä käytetään useimmiten lämmönsiirron apuvälineenä hiilidioksidiprosesseissa. Tämä rajoittaa prosessin maksimilämpötilan n.  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ :seen, joka on melko käyttökelpoinen useimmissa sovelluksissa. Alhaisissa lämpötiloissa ja paineissa hiilidioksidin käyttö on selvästi rajoittunut sen kolmoispisteen vuoksi  $-56,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ :tta, jossa hiilidioksidifluidi jähmettyy. Korkeassa paineessa nestemäisen hiilidioksidin viskositeetti on erittäin alhainen, jopa kryptoteknisten lämpötilojen tuntumassa. Tämä tekee siitä suosittua liuottimen työskenneltäessä alhaisissa lämpötiloissa. Toisin sanoen mitä korkeampaa painetta prosessissa voidaan käyttää, sitä alhaisemmassa lämpötilassa hiilidioksidi kykenee toimimaan liuottimena. /2, s.17/

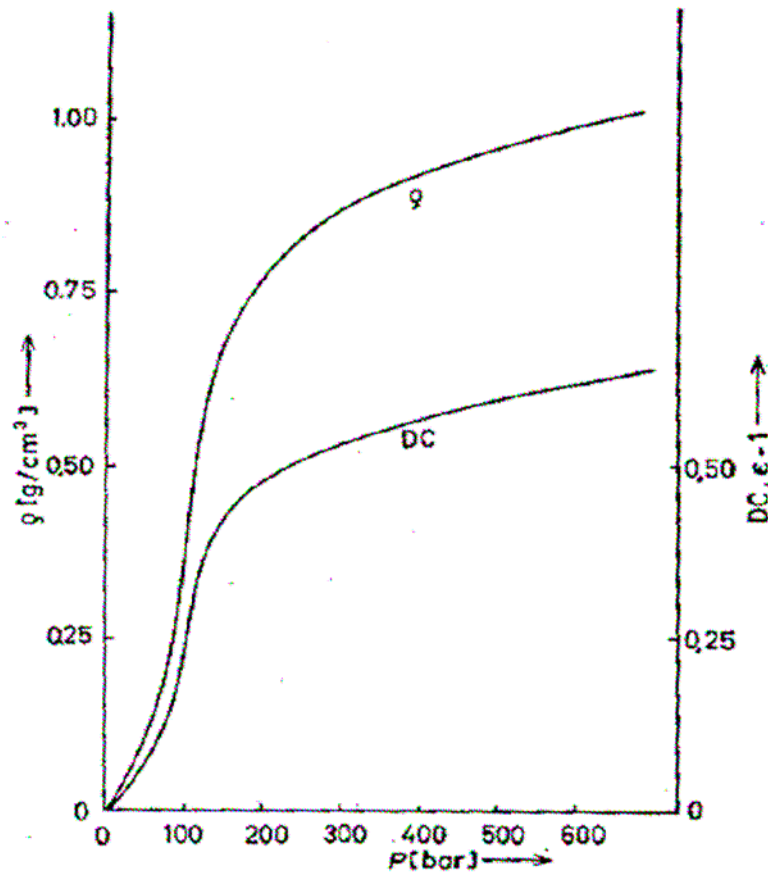
Kuva 3 esittää hiilidioksidin paine/tiheys-isotermiä. Koska neste- ja kaasufaasi ovat tasapainossa, fluidin kokoonpuristuvuus on rajaton (isotermi on pystysuora) kriittisen lämpötilan alapuolella, kahden faasin alueella. Lähestyttäessä kriittistä lämpötilaa höyryn- ja nestefaasin tasapainotihedät lähestyvät toisiaan. Kriittisessä pisteessä tiheysisotermin epäjatkuvuus häviää. Kriittisen pisteen ( $C_p$ ) yläpuolella, mutta kuitenkin sen läheisyydessä, kokoonpuristuvuus on suuri ja siksi pieni paineen muutos aiheuttaa suuren muutoksen tiheydessä. Fluidi on kaasumaista. Kun painetta edelleen nostetaan, fluidin kokoonpuristuvuus asteittain laskee ja se muuttuu enemmän nestemäiseksi. Korkeissa paineissa ylikriittisten fluidien ominaisuudet muuttuvat ja fluidi rupeaa käyttäytymään kuin nestemäinen liuotin. /2, s.19/



Kuva 3. Hiilidioksidin tiheysisotermit. Isothermit ovat järjestetty laskevaan järjestykseen lämpötilan mukaan. Kriittisen lämpötilan alapuolella on kaksi olomuotoa samassa paineessa, kahden faasin tasapainossa (neste/höyry tai kiinteä/höyry). Cp = kriittinen piste. /2, s.19/

Ylikriittisillä fluideilla on laajat liuotinominaisuudet, joita voidaan käyttäjän toimesta säädellä. Koska ylikriittisessä tilassa on vain yksi liuotinfasi, voidaan sekä lämpötilaa että painetta säätää. Tiheyden muutos verrattuna paineen muutokseen on suurin kriittisen alueen läheisyydessä, jossa myös liuotinominaisuudet muuttuvat kaikkein nopeimmin. Useimmiten tiheyden kasvaessa liukoisuus vaikeammin höyrystyvillä komponenteilla kasvaa. Kuvassa 4 nähdään hiilidioksidin tiheys ja dielektrinen vakio (DC) paineen funktiona. Dielektrinen vakio kuvaa fluidin polaarisuuden muutosta paineen muutosten kanssa. /2, s.19/

Korkeissa paineissa prosessin kannattavuus kärsii kalliiden investointien vuoksi. Teollisuudessa ylikriittiset uuttoprosessit voidaan jakaa kahteen kategoriaan, keskitason paineprosesseihin (<350 bar) sekä korkeapaineprosesseihin (350–600 bar). Teollisuudessa käytetään harvemmin yli 600 barin paineita, koska paineen kasvattamisen kulut ylittävät edut, jotka saavutetaan korkeammissa paineissa. /2, s.19/



Kuva 4. CO<sub>2</sub>:n dielektrinen vakio ja tiheys paineen funktiona 50 °C isotermisessä lämpötilassa. DC = dielektrinen vakio. /2, s.20/

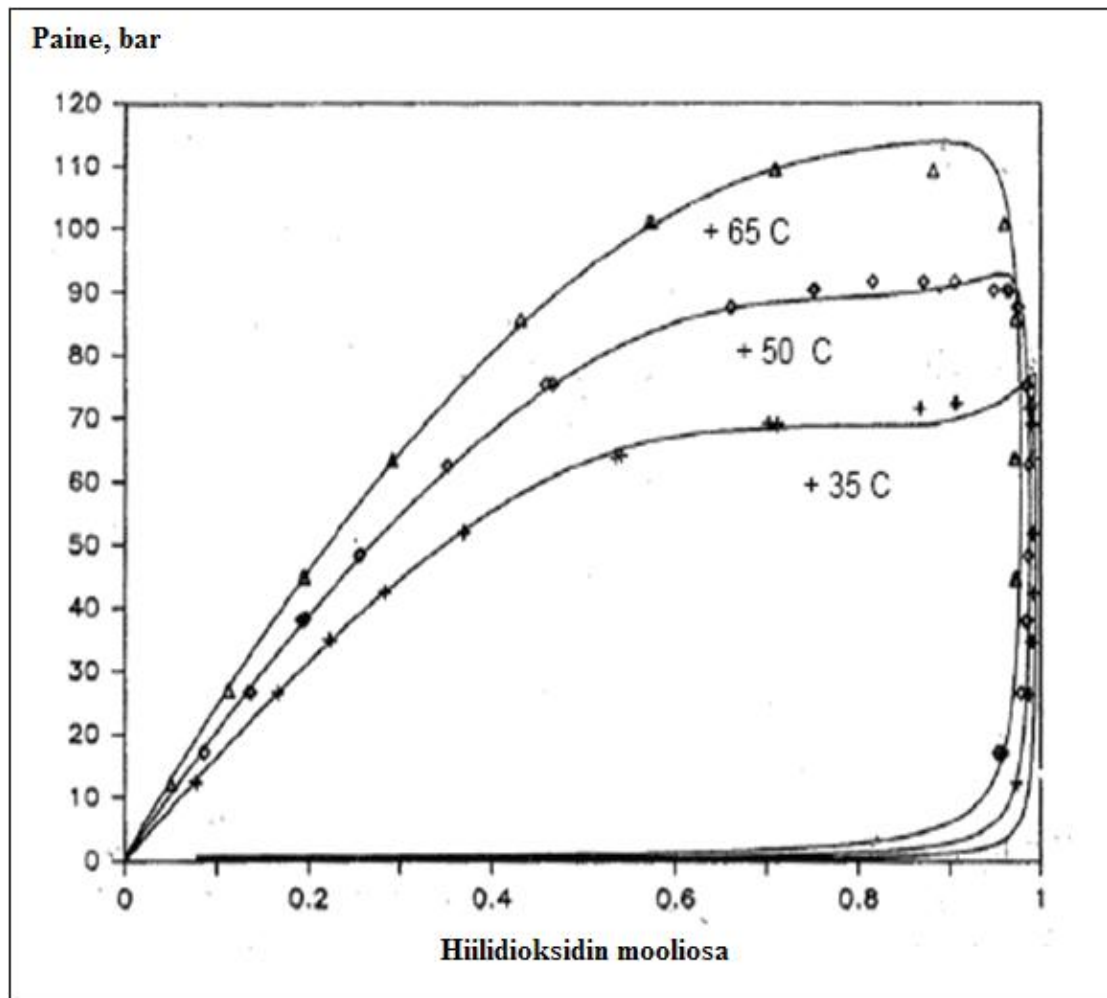
## 2.2. Modifioidut ylikriittiset fluidit

Vaikka monia erilaisilla liuotusominaisuuksilla varustettuja ylikriittisiä fluideja on olemassa, suurin osa sovelluksista käyttää hiilidioksidia. Hiilidioksidin polaarisuutta voidaan säätää jossain määrin muuttamalla painetta ja lämpötilaa, mutta

vaikka näin on, perimmiltään hiilidioksidi on ei-polaarinen. Sen liuotusominaisuudet ovat verrattavissa heksaani- tai kloorihiilivetyihin, kuten di-kloorimetaaniin. Siksi hiilidioksidi pääosin liukenee rasvaliukoisiin yhdisteisiin. Suurissa tiheyksissä puhdas hiilidioksidi on edelleen suhteellisen ei-polaarinen. Sen polaarisuutta voidaan kasvattaa lisäämällä fluidiin esimerkiksi lyhytketjuinen alkoholi. Yleisimmin käytettävät modifikaattorit ovat metanoli, etanoli ja 2-propanoli. Modifioinnin ansiosta polaaristen yhdisteiden liukenevuudet hiilidioksidissa kasvavat voimakkaasti, tyypillisesti 1–2 suuruusluokkaa, kuten sivulla 21 olevasta kuvasta 8 nähdään tarkasteltaessa modifioimatonta hiilidioksidia ja modifioitua hiilidioksidia. Tämä olisi mahdotonta modifioimattomalle fluidille missä tahansa tiheydessä. Liuottimen tiheyden nostaminen modifikaattorilla vaikuttaa vain vähän liuottimen liuotustehoon. /2, s.22/

Alhaisen molekyyli­massan alkoholit ovat erittäin liukenevia hiilidioksidissa, kuten hiilidioksidi/etanoli-systeemin kuvassa 5 osoitetaan. Korkeassa paineessa etanoli ja hiilidioksidi ovat käytännössä sekoitettavissa kaikissa suhteissa ja liukenevuutta parannetaan laskemalla lämpötilaa. Suurin osa etanolista liukenee nestemäiseen hiilidioksidiin ja vain pieni osa hiilidioksidihöyryyn, jolloin sitä ei pääse liuottimen talteenottojaksolle. Tämä aiheuttaa sen, että modifioidun hiilidioksidiprosessin tuotteen mukana saadaan yleensä modifioija-liuos. Tämä on usein haittapuoli, koska lioksessa oleva modifioija laimentaa liuksen, joka taas kasvattaa jatkokäsittelyn kuluja. /2, s.22/

Monissa luonnollisissa uutsovelluksissa näyte sisältää vettä, joka myös modifioi hiilidioksidia. Vesi muodostaa hiilihappoa hiilidioksidin kanssa ja muuttaa sen polaarisuutta. Ylikriittisissä tiloissa veden liukoisuus hiilidioksidiin on noin 0.4–0.6 % (g/g). Monissa uuteaineen sovelluksissa vedellä modifiointi ei ole suositeltavaa, koska luonnostaan rasvaliukoinen fluidi muuttuu polaariseksi. Odotetun öljyisen uutteen sijasta tuote saattaa olla vesipitoinen ja niukkasaantoinen. /2, s.23/



Kuva 5. CO<sub>2</sub>/etanoli-seoksen faasidiagrammi. Kaarevat viivat kuvaavat mallinnettuja arvoja ja pisteet vastaavasti kokeellisia arvoja. /2, s.23/

### 3. YLIKRIITTISET UUTOT

#### 3.1. Ylikriittisten uuttojen jaottelu mittakaavan perusteella

Laboratoriomittakaavassa tapahtuva ylikriittinen uutto suoritetaan 10–1000 millilitran autoklaaveissa, joissa näytteen koko vaihtelee 1–500 grammaan. Yleensä tässä mittakaavassa ei tehdä hiilidioksidin uudelleenkierrätystä, vaan sen sijasta kaasu purkautuu ulos, kun uutto kerätään normaalissa ilmanpaineessa.

Vastapaine säädetään paineenalennusjaksossa mekaanisella tai sähköisellä venttiilillä.  
/2, s.25/

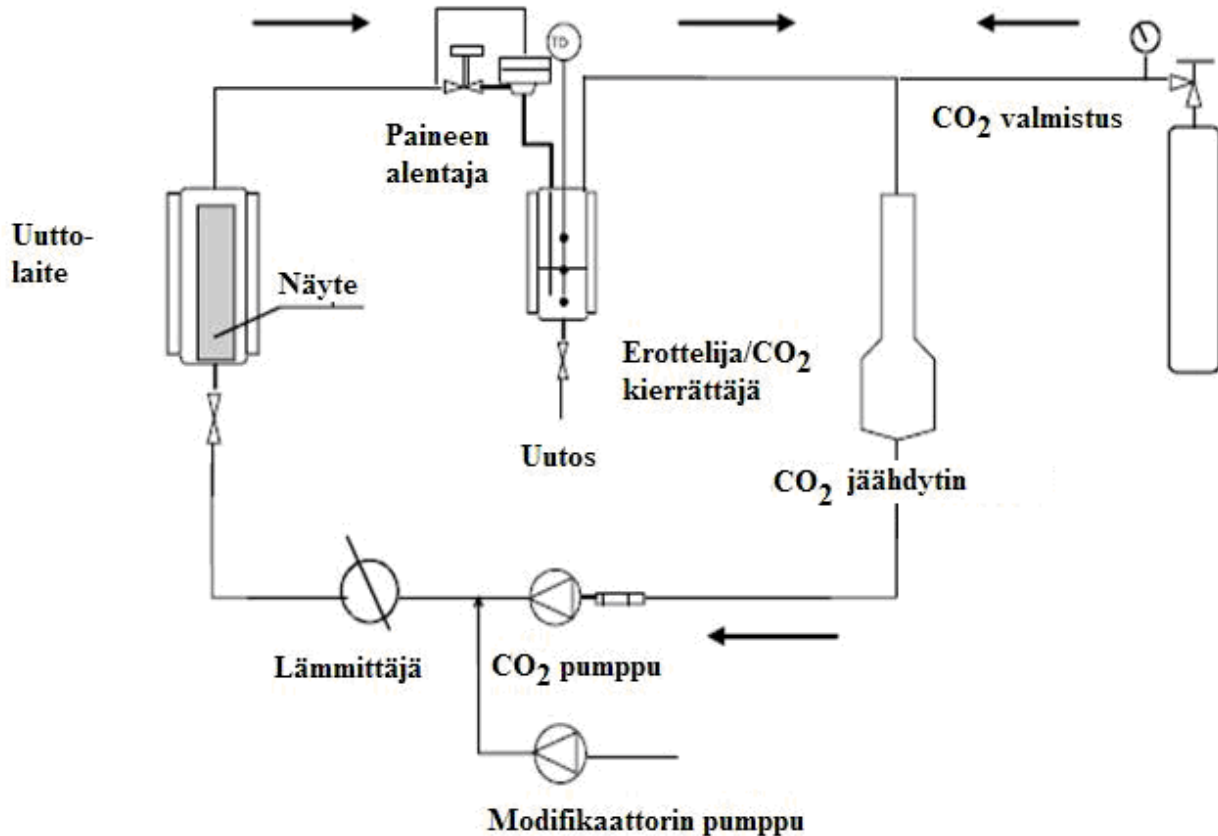
Pilot-mittakaavassa tapahtuva ylikriittinen uutto suoritetaan 1–10 litran autoklaaveissa ja se käyttää raskaita kompressoreja tai pumppuja. Koe-erien koot voivat olla muutaman kilon panosta kohden. Hiilidioksidi kierrätetään, mutta prosessin lopussa se vapautetaan ilmakehään. Tuote kerätään uuttamisen aikana tai kerääjän täytyttyä. Pumppausmäärät vaihtelevat 0.5–20 kiloa hiilidioksidia tunnissa. /2, s.25/

Teollisuusmittakaavassa suoritettava ylikriittinen uutto tapahtuu suurissa autoklaaveissa, joiden koot vaihtelevat 100 litran ja 10 kuutiometrin välillä. Uutettavien erien koot voivat olla muutamia tonneja. Teollisuuden paineastiat on yleensä lukittu pikapuristimilla panoksessa tapahtuvien muutoksien nopeuttamiseksi. Hiilidioksidi kierrätetään ja prosessin loputtua hiilidioksidi palautetaan varastoastiaan. Hiilidioksidin kierrättäminen on taloudellinen kysymys, koska systeemistä poistuva hiilidioksidi täytyy uudelleen kompressoida kyllästyspaineeseen alentuneesta paineesta. Pumppausmäärät teollisille ylikriittisille uutoille vaihtelevat 100 kilosta tunnissa aina muutamaan tonniin tunnissa. Prosessissa lämpöpumppuja käytetään kuljettamaan nestemäisen hiilidioksidin jäähdytysyksikköjen hukkalämpö hiilidioksidin kerääjille. /2, s.25/

### 3.2. Panosuutto

Ylikriittinen uutto voi olla panosuutto tai jatkuvatoiminen uutto. Panosprosessissa uutettava raaka-aine ladataan paineastiaan tai astioihin normaalissa ilmanpaineessa. Astia suljetaan, paineistetaan ja lämmitetään operointilämpötilaan. Fluidi pumpataan uuttolaitteen läpi. Uuttamisen aikana helpoiten liukenevat komponentit liukenevat ensin, joten näytteen sekä uutteen koostumus muuttuu prosessin aikana. Fluidi ohjataan paineenalennusventtiilin läpi, jossa sen paine alennetaan ennalta määrättyyn tasoon. Sarjassa voi olla muutama paineenalennusjakso, mutta viimeisessä jaksossa paine alennetaan fluidin kyllästymispaineeseen, jossa fluidi laajentuessaan jakaantuu neste- ja höyryfaasiksi tasapainotilaan. Paisuminen muodostaa aerosolia,

jossa nestefaasi yleensä muodostaa sumun höyryfaasin kanssa. Lopulta raskain nestefaasi muodostaa laitteen pohjalle kerroksen, jossa myös suurin osa saostuneesta liuoksesta on. /2, s.24/



Kuva 6. Ylikriittisen pansuuton periaate, prosessissa voi olla useampi erottelija sarjassa. Kuvan prosessi sisältää ainoastaan yhden erotusjakson, jossa painealennettu fluidi johdetaan upotusputken läpi nestemäiseen hiilidioksidein erottelijan pohjalle. Tämä toimii kuten kirkastaja. /2, s.24/

Erottelijassa hiilidioksidin nestemäisen ja kaasumaisen liuoksen ominaisuudet poikkeavat merkittävästi. Nestemäisen hiilidioksidin liuotusvoima on verrattavissa ylikriittiseen hiilidioksidein, mutta erottelijan yläpäässä olevan kaasumaisen hiilidioksidin liuotuskapasiteetti on rajallinen. Siksi tuote kerääntyy nestefaasiin laitteen pohjalle, joko liuokseksi tai mutamaiseksi velliksi. Uuttamisen aikana hiilidioksidi kiehuu kevyesti ja hiilidioksidihöyry kierrätetään uudelleen

paineistettavaksi ja lämmitettäväksi. Ainoastaan kaikkein helpoiten höyrystyvät komponentit voidaan kierrättää uudelleen höyryn kanssa. Jos se ei ole toivottua, voidaan komponentit kerätä esimerkiksi käyttämällä aktiivihiiლისuodatinta. /2, s.25/

Kuva 6 esittää tyypillistä uudelleenkierrättävää pilot-mittakaavan panosuuttoa. Uutteen talteen keräämisen parantamiseksi käytetään eräänlaista kirkastajaa. Tässä tapauksessa käytetään laskuputkea, josta kaasu/nesteliuos-sekoitus johdetaan laitteen pohjalle, jolloin nestemäinen hiilidioksidi sitoo sumun kaasun kulkiessa sen läpi. Paineenalennusjakson painetta kontrolloidaan vastapaineventtiilillä, joka säätelee myös kerääjässä olevaa painetta. Useimmiten paine pidetään 50–60 baarissa, jossa hiilidioksidi kiehuu suunnilleen huoneenlämmössä. Koska höyrystymisentalpia laskee lähelle kriittistä pistettä, on taloudellisesti kannattavaa pitää kiehumislämpötila niin lähellä kriittistä lämpötilaa kuin mahdollista (kuva 1). /2, s. 26/

Tyypillisen uuton aikana mitään ei poisteta systeemistä, vaan tuote kerätään erottajasta tai erottajista. Joissain sovelluksissa on mahdollista kerätä nestemäinen uutosto kesken prosessin, normaalissa ilmanpaineessa pohjaventtiilin kautta. Tämä on kuitenkin hankalaa, koska hiilidioksidi liukenee tuotteeseen ja kerätessä tuotetta normaalissa ilmanpaineessa hiilidioksidi vapautuu kuin aerosoli. Jotkut sovellukset käyttävät suljettua vapautuslaitetta, jossa tuote voidaan kerätä nostetussa paineessa ja hiilidioksidi pystytään myöhemmin vapauttamaan valvotusti. Toisissa sovelluksissa on useampi pieni paineistettu kerääjä sarjassa, joissa paine voidaan purkaa portaittain. Kaikista käytetyin menetelmä on kuitenkin antaa kaiken uutoksen kasaantua laitteen pohjalle nestemäiseen hiilidioksidikerrokseen prosessin loppuun saakka, jolloin kaasumainen hiilidioksidi poistetaan kerääjän yläpäästä. Poiston aikana nestemäinen hiilidioksidi kiehuu kuivaksi niin, että vain tuotetta jää laitteen pohjalle. /2, s.26/

Panosuuttoa voidaan myös toteuttaa puolittain vastavirtaperiaatteella, jossa 2–4 uuttolaitetta on sarjassa. Ensimmäisenä uutettava uuttolaitte on kosketuksissa kaikkein puhtaimman hiilidioksidin kanssa, ja siksi se uuttaa kaikkein tehokkaimmin. Kun ensimmäisen laitteen uutto on loppunut, se täytetään uudella panoksella ja fluidi ohjataan niin, että lopulta kaikki uuttolaitteet ovat uutettu vastavirtasekvenssillä.

Sarjauuttamisen tehokkuus on selvästi suurempi verrattuna sellaiseen systeemiin, jossa sama määrä raaka-ainetta uutetaan tietyllä määrällä hiilidioksidiä.

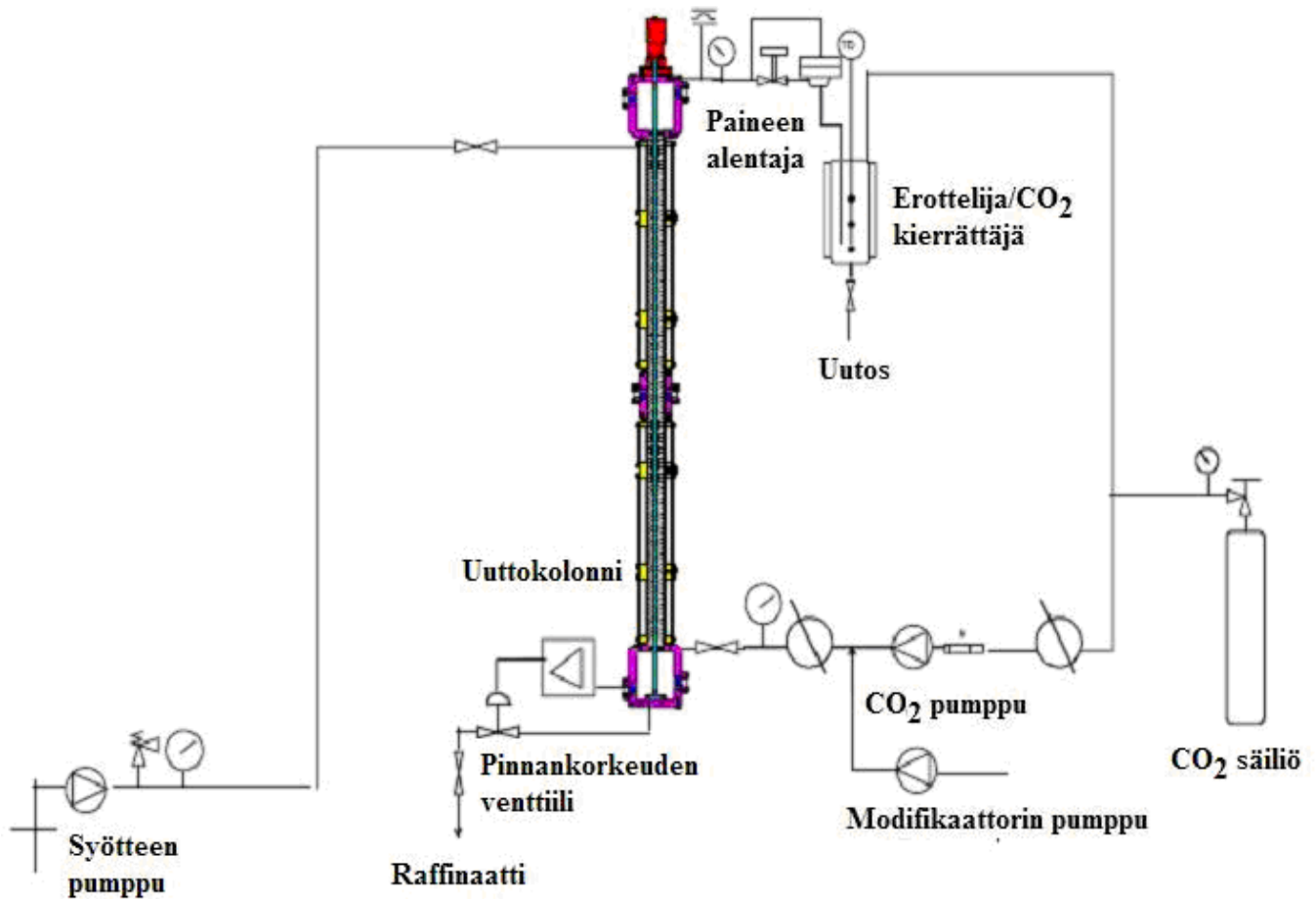
Haittapuolia ovat useamman laitteen kustannukset sekä tarve panostaa systeemi useammin, joka taas osaltaan nostaa prosessin kustannuksia. Tätä kokoonpanoa käytetään muutamassa kofeiinin poistoprosessissa. /2, s.26/

### 3.3. Jatkuvatoiminen uutto

Teollisuus suosii jatkuvatoimisia prosessimenetelmiä. Uuttamisessa tämä tarkoittaa, että raaka-aineen täytyy olla pumpattavissa ja että prosessi on toteutettu mielellään vastavirtaperiaatteella. Yleensä tämä soveltuu vain nestemäisiin raaka-aineisiin, esimerkiksi useisiin öljyihin. On olemassa eräs sovellus, jossa kuiva-aine prosessoidaan jatkuvatoimisesti, ts. Maxwell Housen puolijatkuvatoiminen kofeiinin poistoprosessi, jossa pavut liikkuvat mekaanisilla iskuilla sulkusuppilosta toiseen laitteen ylhäältä alas. /2, s.27/

Kolonniuutossa raaka-aine pumpataan pystykolonniin, joka sisältää täytekappaleita tai mekaanisen sekoittajan kasvattamaan kontaktia raaka-aineen ja liuottimen välillä. Uutettava liuos pumpataan liuotinta vastaan, ts. raaka-aine ja liuotin liikkuvat vastakkaisiin suuntiin. /2, s.27/

Tyypillinen vastavirtauuttolaite on esitetty kuvassa 7. Yleensä raskaampana faasina on öljy, joka pumpataan ylös ja poistetaan alhaalta raffinaattina pohjaventtiilistä samalla nopeudella, kuin se pumpataan sisään. Hiilidioksidi pumpataan sisälle pohjalta ja poistetaan uutteen kanssa ylhäältä. Uutteen virtausta säätää paineenalennusventtiili. Paine alennetaan kyllästymispaineeseen, ja uute saostuu samoin kuin panosuutossa. Liuotin jakautuu neste- ja kaasufaasiksi, nestemäinen hiilidioksidi ja liuos kertyvät kolonnin pohjalle samalla kun hiilidioksidi kiehuu ja kierrätetään uudelleen. /2, s.27/

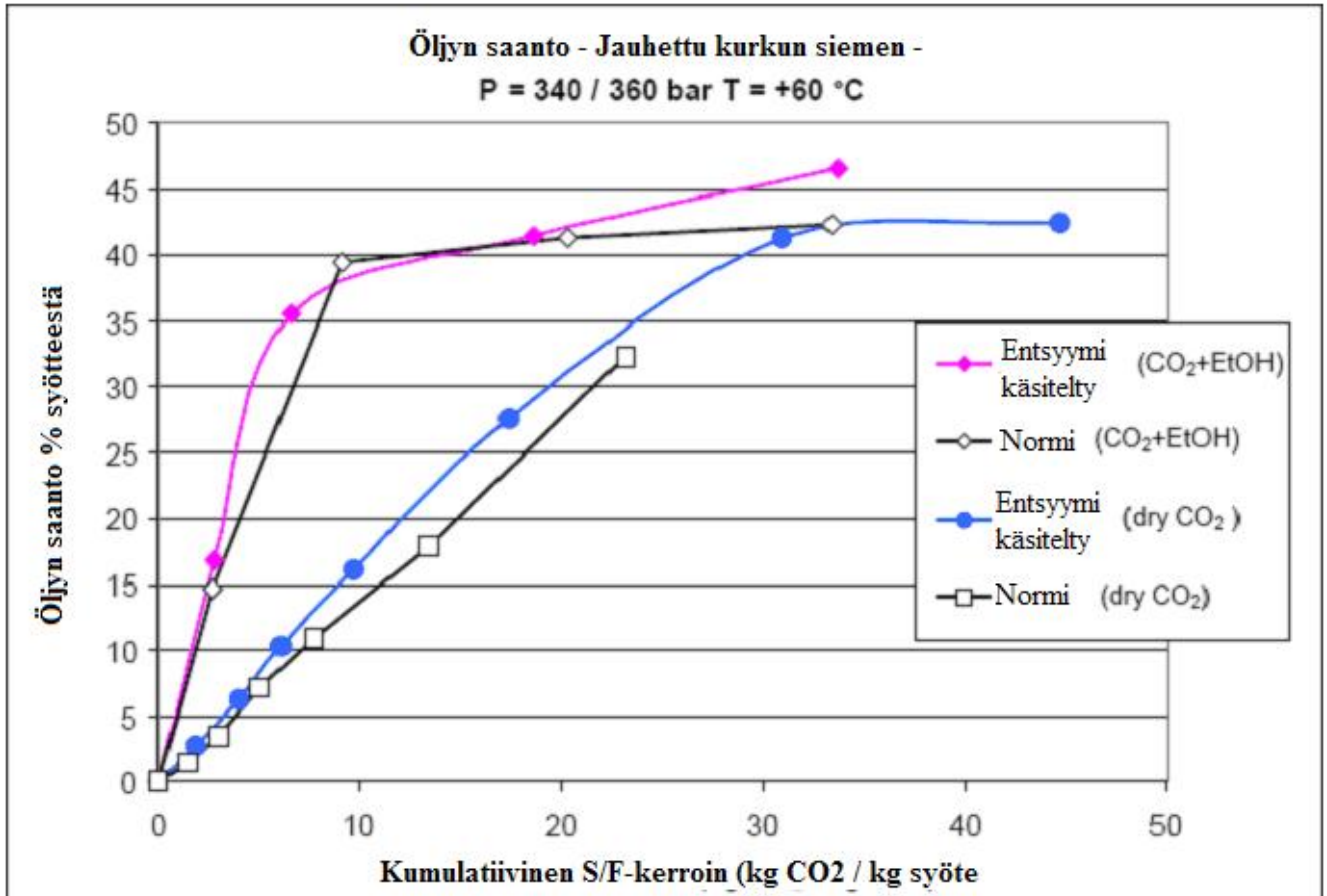


Kuva 7. Jatkuvatoimisen ylikriittisen vastavirtauuton periaatekuva. Nestemäinen syöte pumpataan kolonniin ylhäältä ja alhaalta hiilidioksidiliuotin vastavirtaan. Tuotteet ja hiilidioksidiuute kerätään erottelijassa ja öljyinen raffinaatti kolonnin pohjalta.  
/2, s.28/

### 3.4. Uuttokäyrät ja uuton tehokkuus

Kirjallisuudessa on kerrottu laajasti ylikriittisen uuton perusteista. Panoskokeiden tulokset esitetään usein uuttokäyränä, ts. graafisesti esitetään saatu tuote liuottimen kulutuksen funktiona. Koetulokset liuottimen kulutuksesta ja uutteen saannista tallennetaan ja data esitetään graafisesti verraten kumulatiivista uutetta kumulatiiviseen liuottimeen. Tarkkojen arvojen sijasta uuttokäyrät voidaan piirtää

samaan kuvaan vertailtaviksi. Itsenäinen muuttuja on liuottimen ja syötteen suhdeluku (S/F-kerroin) ja riippuva muuttuja on syöttestä saadun uutoksen suhdeluku (E/F-kerroin), ts. tuotteen saanto. Kuvassa 8 on esitetty tällainen uuttokäyrä. /2, s.28/



Kuva 8. Tyypillisiä uuttokäyriä nopeissa ja hitaissa uutoissa. Kuvaaja esittää liuotuskyvyn kasvua. Kuvaajassa kurkun siemenöljyn liukenevuus mitattuna käyrän kaltevuudesta on noin  $0.05 \text{ kg/kg} = 5.0 \%$  (g/g) modifioidussa fluidissa, kun taas modifioimattomassa hiilidioksidissa se on ainoastaan  $1.5 \%$  (g/g). Entsymaattisen käsittelyn ei pitäisi vaikuttaa öljyn staattiseen liukenevuuteen hiilidioksidissa, mutta sen odotetaan nopeuttavan aineensiirtoa, joka vaikuttaa loppuvaiheisiin. Teollisuuden näkökulmasta katsottuna ainoastaan modifioitu hiilidioksidi olisi taloudellinen ratkaisu. /2, s.30/

Uuttokäyrän derivaatta on dimensioton, koska muuttujilla on samat yksiköt

$$\frac{\Delta E}{\Delta F} / \frac{\Delta S}{\Delta F} = \frac{\Delta E}{\Delta S} \quad (1)$$

$\Delta E$  uutteen määrän kumulatiivinen erotus, kg

$\Delta F$  syötettävän määrän erotus, kg

$\Delta S$  ylikriittisen liuottimen määrän kumulatiivinen erotus, kg

Uuttokäyrän derivaatta on verrannollinen raaka-aineen dynaamiselle liukenevuudelle. Dynaaminen liukenevuus sisältää sekä, uutteen liukenevuuden liuottimessa että ainemäärän siirtymisen raaka-aineesta liuottimeen. Aineensiirto tai sisäinen kitka sisältää esteet ylikriittisen liuottimen ja liuksen kohtaamiselle raaka-aineeseen tunkeutumisen aikana. Dynaaminen liukenevuus on yhtä suuri tai pienempi kuin staattinen liukenevuus, joka on komponentin tasapainoliukenevuus liuottimessa. Kirjallisuudessa käytetty termi liukenevuus viittaa staattiseen liukenevuuteen. /2, s.29/

Uuttoprosessi voidaan jakaa kolmeen jaksoon:

1. Alkuvaiheessa liukenevuutta kontrolloidaan melkein yksinomaan staattisena liukenevuutena. Aineensiirto ei ole rajoittava tekijä. Tässä vaiheessa käyrän derivaatta kuvaa läheisesti komponentin tai komponenttien liukenevuutta. Alkuvaiheen uuttokäyrä on lineaarinen ja tässä vaiheessa saadaan suurin osa (80–90 %) uuton tuotosta.
2. Keskivaihe alkaa, kun käyrän lineaarinen osa loppuu. Tässä jaksossa aineensiirto tulee tärkeäksi ja prosessin taloudellisuus teollisessa uutossa määrittää päätepisteen uuttamiselle, koska tämän vaiheen jälkeen saanto on pieni, mutta kustannukset kasvavat jatkuvasti prosessin edetessä.

3. Viimeisessä vaiheessa liukenevuutta kontrolloidaan ainoastaan aineensierrolla. Dynaaminen liukenevuus voi olla muutamaa suuruusluokkaa pienempi kuin alkuvaiheessa. Viimeistä vaihetta käytetään yleensä vain kokeellisessa työssä. Lopuksi uuttokäyrän derivaatta lähestyy nollaa eikä tuotetta enää saada.

Nyrkkisääntönä voidaan pitää, ettei S/F-kerroin saisi ylittää kymmentä, kun prosessin taloudellisuus on tärkeä tekijä. Sivulla 21 olevassa kuvassa 8 on esitetty taloudellinen ja ei taloudellinen uutto, esimerkiksi modifioidulla fluidilla saadaan suurempi saanto ja näin ollen se on taloudellisempi uutto kuin modifioimaton. /2/

Jatkuvatoimisessa uutossa uutteen ja raffinaatin koostumus säilyy vakiona stationaarisen toiminnon aikana. Uutossa ei ole erillisiä jaksoja. Sekä jatkuvatoimisessa että panosuutossa operaattori asettaa liuottimen syöttösuhteen (S/F). Jatkuvatoimisessa uutossa myös E/F-kertoimet ovat vakioita, ja siksi uutteen liukenevuus (E/S-kerroin) tai saanto on myös vakio. /2, s. 31/

## 4. UUTTOSTRATEGIAT

### 4.1. Uutettavuuden määräävät tekijät

Tekstin ja asian selkeyttämiseksi tässä opinnäytetyön osiossa tekstissä käytetään termejä analyysi ja matriisi. Matriisi kuvaa raaka-ainetta, josta halutaan uuttaa ulos jotain ainetta ja analyysi kuvaa ainetta, jota uutetaan.

Riippumatta menetelmästä kyky poistaa analyysi matriisista johtuu vaihtelevista tekijöistä, joita ovat

1. analyysin liukenevuus uuttavaan ylikriittiseen fluidiin
2. analyysin ja matriisin keskinäinen vuorovaikutus
3. analyysin sijainti matriisissa
4. matriisin huokoisuus.

Tieto analyysin liukenevuudesta ylikriittisessä fluidissa ei aina anna tarkkaa kuvaa ylikriittisen uuton tehokkuudesta tietyissä matriiseissa. Aikaisemmat ylikriittisen uuton tarkastelut perustuivat usein uutto-olosuhteisiin, tiettyyn lämpötilaan ja paineeseen, jotka maksimoivat analyysin liukenevuuden matriisin puuttuessa. Tämä lähestymistapa osoittautui kaikkein käyttökelpoisimmaksi, kun analyysi oli suhteellisen suuressa konsentraatiossa, kuten rasvojen uuttamisesta lihatuotteista. Keskittyminen maksimaaliseen liuotukseen on toisarvoista, kun suoritetaan dynaamista uuttoa. Usein löytyy merkitsevä määrä rinnakkaisuuttoaaineita ja uutettavat analyysit esiintyvät pienissä määrissä tai häivejälkinä. Perimmiltään analyysin tulee olla vain tarpeeksi liukeneva kulkeakseen ulos uuttolaitteesta. J.W. King ehdotti kromatografiasta kirjoittamassaan kirjassa, että ajatus ”kynnyслиukoisuudesta” (esim. paine, jossa analyysi tulee korkeasti liukoiseksi) voi olla hyödyllinen uuttoparametrien selvityksessä. /3, s.103/

Liukenevuus valitussa ylikriittisessä fluidissa ei aina tarkoita uutettavuutta, kuten seuraavissa esimerkeissä osoitetaan. Kofeiini liukenee ylikriittisessä hiilidioksidissa, mutta ei uutaudu kuivista kahvipavuista. Etikkahappo on äärettömän liukoinen ylikriittisessä hiilidioksidissa, mutta vedestä uutettaessa se liukenee vain vähän uuttoaaineeseen. Torjunta-aine diatsinoni on korkeasti liukeneva ylikriittisessä hiilidioksidissa, mutta ei ole uutettavissa aktiivihielestä. Käytännön kokemus osoittaa, että matriisin ominaisuudet täytyy ottaa huomioon, jotta saavutetaan hyvä ylikriittinen uutto. /3, s.103/

Matriisin muodolla on myös merkitsevä vaikutus uuton tehokkuuteen. Mitä pienempi raekoko raaka-aineessa on, sitä nopeampi ja täydellisempi uutto voidaan suorittaa. Tämä ominaisuus on normaalisti seurausta sisäisestä diffuusiosta ja lyhyemmistä kulkureiteistä, joita pitkin liuotin kulkee saavuttaakseen materiaalin nestefaasin. Lisäaineiden poistaminen polymeereistä on vahvasti sidoksissa esimerkiksi analyysin levinneisyyteen matriisin sisäisessä volyymissä. Tästä syystä kasvu matriisin huokoisuudessa tavallisesti edistää nopeampaa ja tehokkaampaa uuttoa. Polymeeristen materiaalien tapauksessa uutot tulisi suorittaa lasin

muutoslämpötilan yläpuolella (soodakalkkilasi 500 °C:ta), jossa polymeerin vapaa volyyymi kasvaa. Korkea lämpötila parantaa myös diffuusiokykyä ja voi auttaa vapauttamaan osittain haihtuvia materiaaleja kiinteästä ympäristömatriisista, esimerkiksi saastunutta maaperää puhdistettaessa. /3, s.104–105/

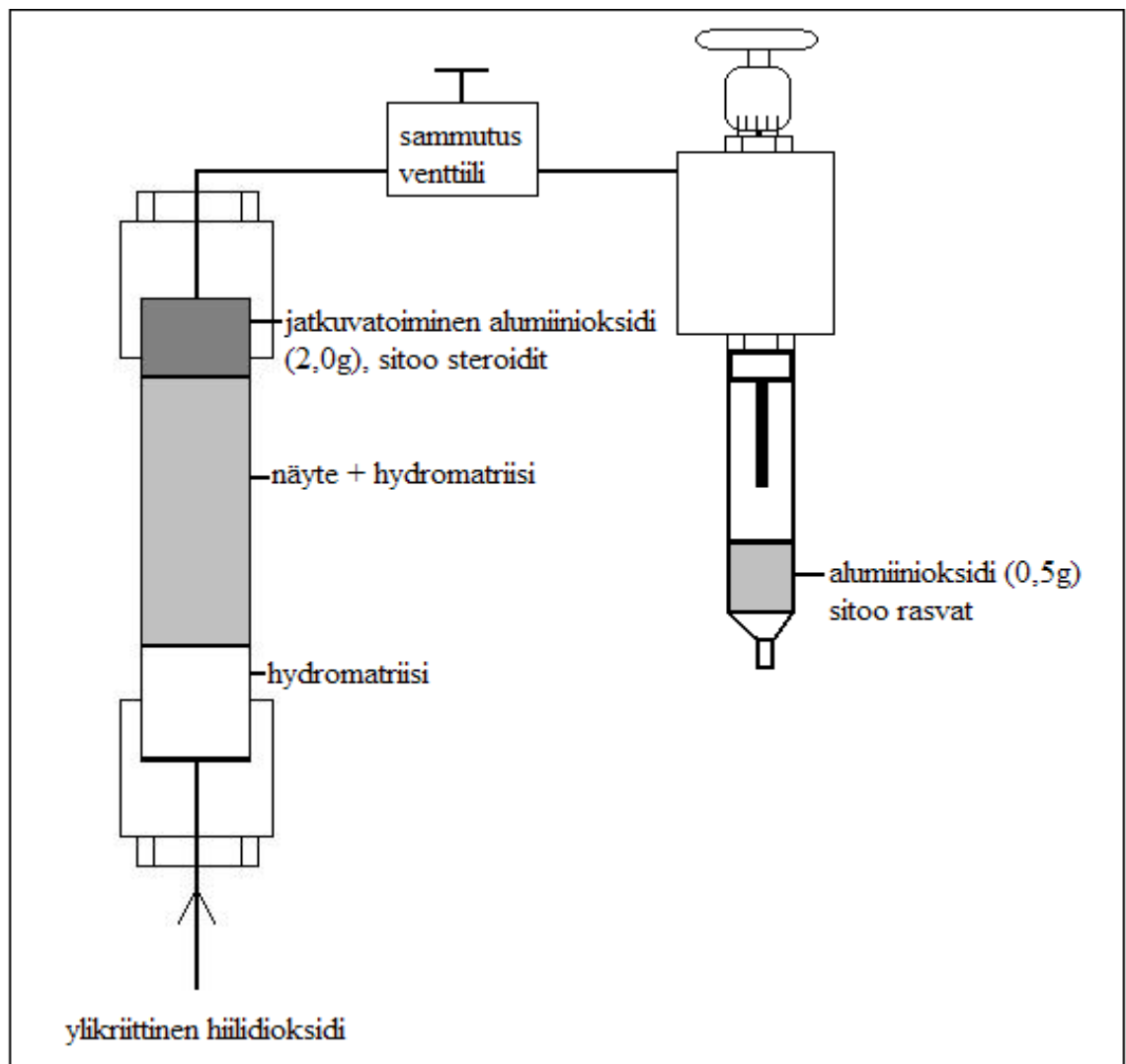
#### 4.2. Uuttoskenaariot

80-luvulla useimmat ylikriittiseen uuttoon liittyvät tutkimukset keskittyivät prosessin olosuhteiden vaihteluun matriisien ja analyysien uutoissa sekä tarkastelivat uuton mukautuvaisuutta näihin vaihteluihin. Tämä lähestymistapa on edelleen erittäin suosittu etenkin insinöörien keskuudessa, koska voidaan löytää uusia ympäristöystävällisempiä tapoja prosessoida luonnossa esiintyviä ja keinotekoisia materiaaleja. Nykyisin analyyttinen ylikriittinen uutto on laajennettu polaarimpien analyysien ja liikkuvien matriisien uuttoon. Seuraavia skenaarioita voi esiintyä uutettaessa analyysia sekä matriisia:

1. Materiaali ei uuttaudu.
2. Analyysi/analyysit vain uuttautuvat.
3. Matriisin komponentti/komponentit vain uuttautuvat.
4. Analyysin/analyysit ja matriisin komponentti/komponentit uuttautuvat.

Kun oletetaan, että analyysi on matriisin pinnassa, epäonnistuminen uuttamisessa saattaa johtua ylikriittisen fluidin riittämättömästä kyvystä liuottaa analyysiä tai häiritä analyysin ja matriisin keskinäistä vuorovaikutusta. Analyysin liukenevuus ylikriittiseen fluidiin ei automaattisesti takaa analyysin uutettavuutta luonnollisessa matriisissa. Tämän vuoksi on suositeltavaa aluksi uuttaa raaka-analyysi sellaisesta matriisista jota pidetään tehottomana. Jos analyysi pystytään uuttamaan, epäonnistuminen luonnollisen uuton suorittamisessa samoissa olosuhteissa on seurausta matriisin vaikutuksesta. Toinen uuttotilanne, joka olisi ideaalinen, mutta on harvinainen, tapahtuu, kun vain haluttu analyysi/analyysit erotetaan. Ainoastaan matriisin komponentin/komponenttien uuttaminen kolmantena skenaariona saattaa ensin vaikuttaa tuottamattomalta, mutta antaa myös vaihtoehtoisen keinon rikastaa ja

puhdistaa analyysi. Tämä on toteuttamiskelpoinen lähestymistapa erittäin polaaristen lääkkeiden analyysiin voiteista ja rasvoista. Realistisempi tilanne on sellainen, missä molemmat, sekä analyysi- että matriisikomponentit, ovat uutettu yhdessä. Tässä tapauksessa voidaan tarvita uutosten jatkoerottelua tai vaihtoehtoisesti voidaan käyttää selektiivistä tunnistinta, joka huomioi toivotut uutokset, mutta jättää ei-toivotut huomioimatta. Ylikriittiseen uuttolinjaan kytketty adsorboija on yksi vaihtoehto, jolla havaitaan ja poistetaan kolme erilaista sulfonamidia kanan kudoksesta. Alumiinioksidi sitoo selektiivisesti aineet, kun taas rasvakomponentit kulkevat ulkopuoliseen kerääjään (kuva 9). /3, s.105/



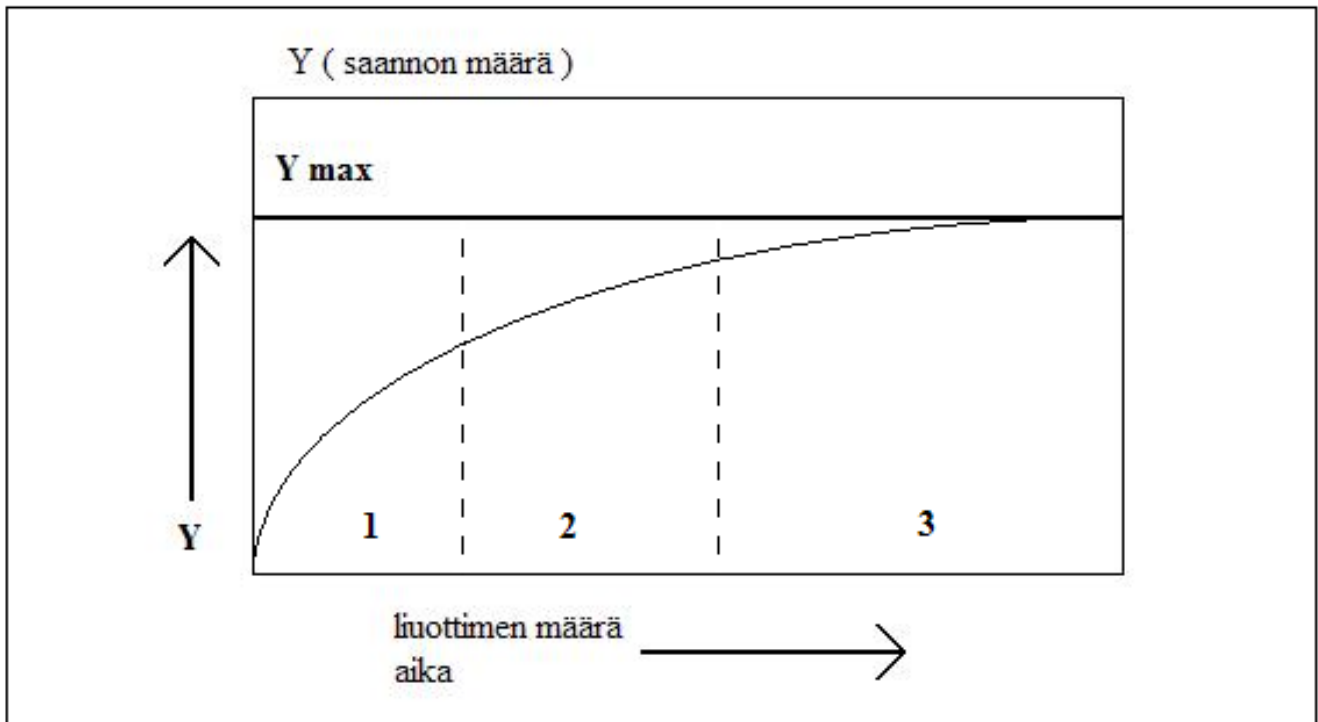
Kuva 9. Ylikriittinen uutto, joka on kytketty jatkuvatoimiseen erotteluun, ja erikseen olevaan erotteluun. /3, s.106/

### 4.3. Uuttoprofiilit

Kolmesta uuttotavasta (dynaaminen, staattinen ja staattis-dynaaminen) dynaaminen uutto on kaikista helpoiten mallinnettavissa. Kuva 10 esittää teoreettista dynaamisen systeemin uuttoprofiilia. Y-akseli esittää analyysin saantomäärän systeemistä. X-akseli esittää uutossa käytetyn fluidin tai ajan määrää. Uutto profiili voidaan jakaa kolmeen osaan. Materiaalin alku-uutto tapahtuu nopeasti ja on riippuvainen analyysin ainemäärän liukenevuudesta ylikriittisessä fluidissa (alue 1). Tässä osassa uuttoa liennut analyysi yksinkertaisesti pestään uuttolaitteesta ja lähes tasapainotilaolosuhteet muokkaavat osan liuksesta liikkuvaksi sakkamaiseksi fluidi-faasiksi. Tehokkaaseen uuttoon vaikuttavat tekijät ensimmäisessä osassa ovat

1. analyysin korkea liukenevuus ylikriittisessä fluidissa
2. ylikriittisen fluidin nopea kulku systeemin läpi
3. minimaalinen määrä kuollutta tilavuutta uuttolaitteessa ja yhtenäinen putkisto

Alue 2 on välivaihe, jossa uuttoprosessia kontrolloidaan entalpialla ja siksi uutto hidastuu. Alue 3 esittää sitä uuton osaa, jossa prosessin diffuusio on todella rajoitettu. Diffuusiotapahtuma tulee esille analyysin rajoittuneena liikkuvuutena matriisissa tai voi myös rajoittaa ylikriittisen fluidin pääsyä uutettavaan kohteeseen. Kiinteän substraatin ollessa kyseessä voivat seuraavat tekijät vaikuttaa uuton lopputulokseen: hienonnusaste ja substraatin turpoama ylikriittisessä fluidissa. /3, s.106–107/

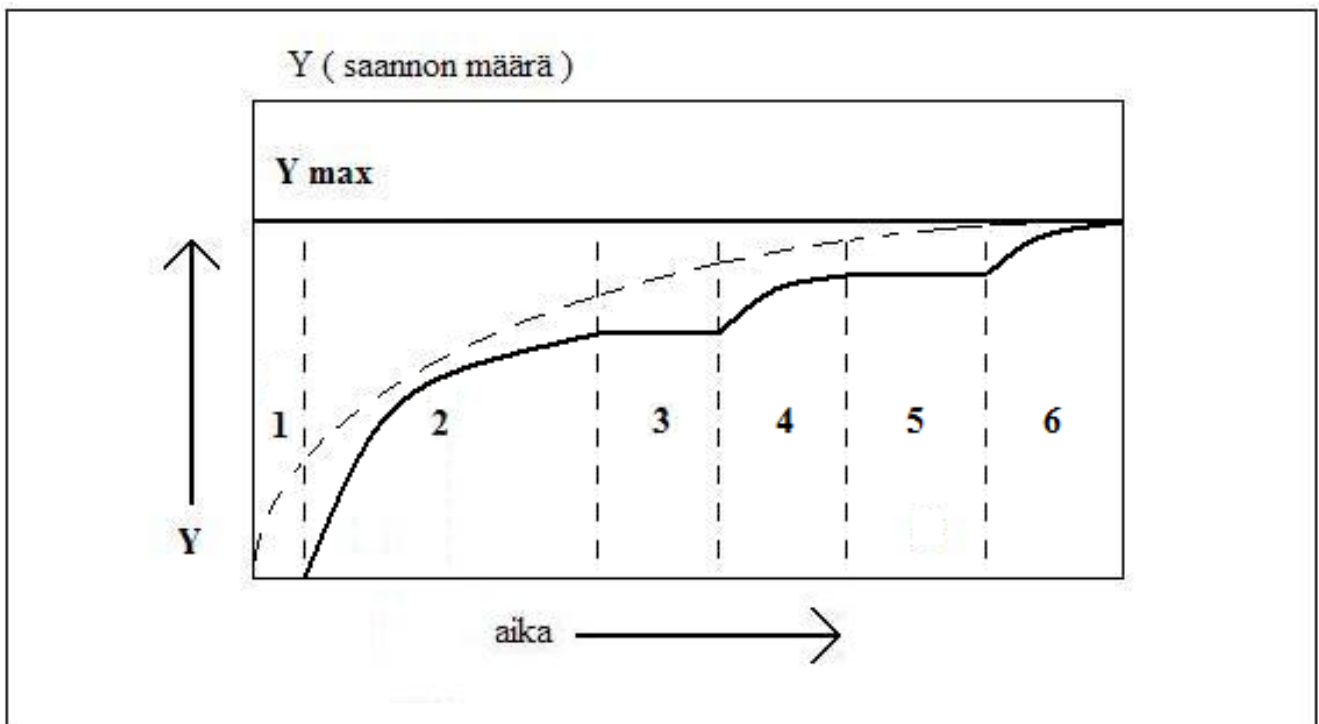


Kuva 10. Teoreettinen dynaaminen uuttoprofiili analyysille kiinteästä matriisista. /3, s.107/

Kuva 10 esittää myös uuttoprofiilia staattiselle uutolle. Tässä tapauksessa x-akseli kuvaa aikaa. Alueet 1–3 kuvaavat järjestyksessä ulospesua, matriisi-analyysihajontaa ja diffuusio-rajoitteista prosessia. Kun aika kasvaa, tasapaino analyysille ylikriittisessä fluidissa ja matriisissa saavutetaan. Joten diffuusio-rajoitteinen prosessi ei ole enää yksisuuntainen, kuten dynaamisessa tapauksessa. Edelleen, dynaamisen uuton aikana, fluidi poistaa jatkuvasti uutetun analyysin matriisista, joten ihanteellisessa tilanteessa diffuusiota takaisin matriisiin pintaan tai sisälle ei tapahdu. Siksi staattinen tila kärsii, koska analyysin tasapaino matriisin ja ylikriittisen fluidin välillä ei välttämättä ole suopea, etenkin jos analyysillä on rajoitettu liukenevuus ylikriittiseen fluidiin. Tämän vuoksi perinpohjaista uuttoa ei saavuteta staattisen uuton kaikissa sovelluksissa. Käytännössä staattinen uutto on kaikkein yleisimmin käytetty yhdistettynä dynaamisen tilan kanssa. /3, s.108/

Kuva 11 esittää uuttoprofiilin muutamalle staattiselle/dynaamiselle jaksolle. Alue 1 kuvaa todellista staattista uuttoa. Virtausta systeemin läpi ei tapahdu, joten saanti

(y-akseli) on nolla. Kaikki matriisista uutettu analyysi jää uuttolaitteeseen ja staattisen uuton aikana bulkkifluidissa olevan analyysin konsentraatio kasvaa, mitä enemmän aikaa kuluu. Alue 2 vastaa ulospesuvaihetta. Tässä vaiheessa tapahtuu virtausta systeemin läpi. Liuennut analyysi, joka on kasautunut uuttolaitteeseen, peseytyy nopeasti ulos, jolloin seuraa entalpinen ja diffuusio-rajoitteinen prosessi. Palauttamalla systeemi staattiseen tilaan, (alue 3) ylikriittinen fluidi säilötään ja jälleen bulkkifluidissa olevan analyysin konsentraatio nousee uuttolaitteessa ja staattis-/dynaamis-kiertoa jatketaan. Jos ylikriittinen fluidi on rajoitettu tai kallis, monen staattis-/dynaamis-kierron sarja on edullinen. Aika, joka tarvitaan perinpohjaiseen staattis-/dynaamis-uuttoon, voi olla suurempi kuin dynaamisessa uutossa. /3, s. 108/



Kuva 11. Teoreettinen staattis-dynaaminen uuttoprofiili analyysille kiinteästä matriisista /3, s.108/

## 5. YHTEENVETO

Orgaanisten liuottimien terveys- ja ympäristöriskeistä on nykyään enemmän tietoa ja niinpä orgaanisten liuotinjätteiden käsittelyä koskevat määräykset ovat tiukentuneet. Tämä taas lisää prosessikustannuksia. Useassa maassa monet liuottimet ovat kiellettyjä elintarvike- ja lääketeollisuuden prosesseissa. Ympäristöystävällisempien ja turvallisempien prosessointimenetelmien kehittäminen on tärkeää ylikriittisen tekniikan kannalta. /1/

Kuluttajan näkökulmasta turvallinen liuotin on hiilidioksidifluidi, jota yleisimmin käytetään teollisissa ylikriittisissä sovelluksissa. Se onkin yksi harvoista elintarvikekäyttöön hyväksytyistä liuottimista, sillä se on hajuton, mauton, myrkytön ja poistuu täysin haihtumalla tuotteesta. /1/

Eri valmistusmenetelmiä tarkasteltaessa käy ilmi, että ylikriittiset tekniikat sopisivat parhaiten pieniin esimerkiksi lääke- ja kosmetiikkateollisuuden prosesseihin, joissa investoinnit maksavat itsensä takaisin nopeasti kalliiden tuotteiden ansiosta. Myös elintarviketeollisuudessa ylikriittinen tekniikka voi lähitulevaisuudessa muodostua järkeväksi vaihtoehdoksi juuri orgaanisten liuottimien käyttörajoitusten ja hintojen kasvun vuoksi.

## LÄHDELUETTELO

- 1 Turun yliopisto, Ylikriittiset fluidit ja niiden sovellukset 22–23.1.2001 järjestetyn luennon luentolehtinen. 3 s.
- 2 Alkio Martti, Purification of pharmaceuticals and nutraceutical compounds by sub- and supercritical chromatography and extraction. VTT Publications 673, Espoo 2008. 88 s.
- 3 Larry T. Taylor, Supercritical fluid extraction, Techniques in analytical chemistry series. 1. painos. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC. 181 s.
- 4 The Great Big Chemistry Dictionary. [www-sivu]. [viitattu 19.10.2008] Saatavissa: <http://misterguch.brinkster.net/bigdictionary.html>
- 5 Chemistry Dictionary. [www-sivu]. [viitattu 21.10.2008] Saatavissa: <http://www.chemicool.com>
- 6 Kemian sanasto. [www-sivu]. [viitattu 21.10.2008] Saatavissa: <http://rinkka.helsinki.fi:7778/orasov/siiria.SearchWord?HakuSana=A>