

De extractie van munt-olie met sub- en superkritische kooldioxide:

Ontwerpaspecten voor een productie plant

Liber de arte Distil

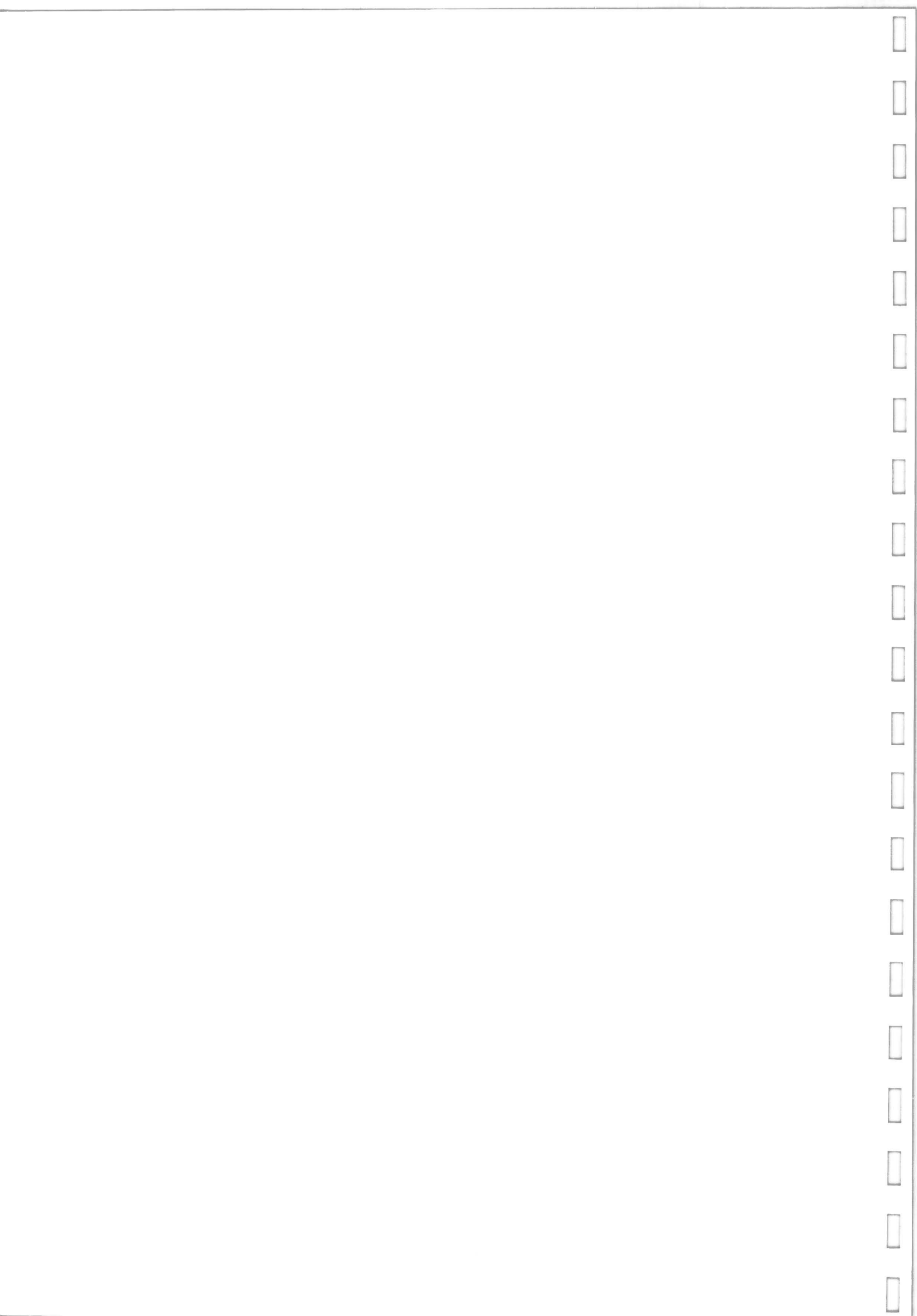
landi de Compositis.

Das buch der waren kunst zu distillieren die
Composita von simplicia/ vnd di Buch thesaurus pauperu/ Ein schatz d arme get
nue/ Dicatru/ die bdsamlin gefalleit vs de blischeit d Arzney/ vnd durt d Eperimēt
vs mir Hieronimo b: u: schweck vff geclube von geoffenbart zu trost den die es begehēt.



Eugène J.M. Straver

Delft, augustus 1990





De extractie van munt-olie met
sub- en superkritische kooldioxide:

Ontwerpaspecten voor een productie plant

Eugène J.M. Straver

De tekening op de voorkant komt uit het "Destillierbuch" van de Straatsburgse arts Hieronymus Brunschwig (1450-1534), Straatsburg, 1507.

Delft, augustus 1990 © Eugène J.M. Straver

Eugène J.M. Straver
Beatrixstraat 20
2631 BT Nootdorp

Tel.: 01731 - 8889

DE EXTRACTIE VAN MUNT-OLIE MET
SUB- EN SUPERKRITISCHE KOOLDIOXIDE:
Ontwerpaspecten voor een productie plant

Eugène J.M. Straver

Technische Universiteit Delft

Faculteit der Scheikundige Technologie
en der Materiaalkunde

Vakgroep Chemische Technologie

Delft University of Technology

Faculty of Chemical Technology
and Materials Science

Department of Chemical
Process Technology

Julianalaan 136
2628 BL Delft
The Netherlands



Mentha piperita L. in bloei
(naar een tekening van R. Hoeksema)

Andere namen: Menthe poivrée (Fr.); Pfefferminz (Ger.); Mentha pimenta (Sp.); Mentha piperita (It.); Pepermunt (Ned.); Peppermint (Eng.).

SAMENVATTING

In dit voorontwerp is de extractie bekeken van munt-olie uit de pepermuntplant (*Mentha x piperita* L.) onder subkritische ($10^{\circ}\text{C}/50,85$ bar en $20^{\circ}\text{C}/64,36$ bar) en superkritische ($40^{\circ}\text{C}/120$ bar en $60^{\circ}\text{C}/160$ bar) omstandigheden. In het geval van superkritische extractie is nog een onderscheid gemaakt tussen een pomp- en een compressor-proces om het solvent op extractiecondities te brengen. De afscheiding van de opgeloste componenten vindt subkritisch plaats.

De toepassing van een superkritisch vloeistof als extractiemiddel voor de extractie van natuurlijke componenten uit plantmateriaal vereist een gedetailleerde kennis van allerlei eigenschappen. Aangezien deze eigenschappen alleen schaars bekend zijn, wordt in dit verslag uitgegaan van een aantal eenvoudige modellen en worden randvoorwaarden gegeven om het proces te karakteriseren. Er wordt dus slechts een soort voorbereidende studie verricht om in eerste instantie te kunnen bepalen of zo'n proces economisch rendabel is en waar de knelpunten zich voordoen bij het ontwerpen van een superkritisch extractieproces.

De extractie wordt beïnvloed door allerlei randvoorwaarden, zoals hoogst mogelijke extractie-temperatuur en voorbehandeling plantmateriaal. Echter de extractie wordt gestuurd door de veranderingen in temperatuur, druk en de flow. Hiermee kan men de voor het ontwerpen belangrijkste parameter beïnvloeden, namelijk de extractietijd. De extractietijd wordt bepaald door zowel de oplosbaarheid als de absorptie snelheid van componenten in de solvent fase.

Voor de oplosbaarheid wordt gebruik gemaakt van de lineaire relatie tussen de logaritme van de enhancement factor tegen de gereduceerde dichtheid voor zuivere componenten. De enhancement factor geeft de verrijking aan van een component in de solvent fase onder hogedruk ten opzichte van de ideale concentratie in een gasfase bij omgevingsdruk. Het oplosbaarheidsmodel is in dit verslag uitgebreid voor mengsel van overeenkomstige verbindingen, waarbij de munt-olie als een pseudo-binaire component wordt beschouwd.

De absorptie snelheid wordt door de drijvende kracht (een concentratieverschil) beïnvloed. Het verband hiertussen wordt bepaald door een eenvoudig massatransportmodel. De resultaten van de berekeningen rechtvaardigen het gebruik van het model niet als een voorspellend model. Het model wordt daarom toegepast door het vergelijken van een bekende model-extractieproces, waarmee het reële uitwisselend oppervlak voor de extractie van muntolie uit muntplanten bepaald kan worden.

Het extractieverloop is gebaseerd op een modelextractie van peperolie in een pilotplant. De waarnemingen zijn vertaald in een mogelijk extractieproces bij de extractie van munt-olie in een pilotplant. Met behulp van regels voor schaalvergroten is het extractieverloop berekend voor een productie plant. Bij het opschalen wordt uitgegaan van een gelijkblijvende extractieopbrengst. De extractietijd wordt bepaald als functie van massafractie muntolie in de uitgaande stroom en de massaflow van het solvent ten opzichte van

de ingezette hoeveelheid plantmateriaal. De massafractie en de massaflow zijn dan een functie van de bedhoogte.

In dit ontwerp is uitgegaan van het vermalen van het gedroogde plantmateriaal tot een bulk dichtheid van 450 kg/m^3 . Voor de opbrengst van de olie is 2,8% ten opzichte van het gedroogde materiaal genomen.

Gezien de lage concentratie van etherische olie in kooldioxide wordt het kooldioxide met de opgeloste stof als een zuiver component behandeld voor het bepalen van de energiebalansen over de extractie plants. Bij de berekeningen van de dichtheid van de solvent fase en de benodigde energie in het extractieproces wordt gebruik gemaakt van de Benedict-Webb-Rubin toestands-vergelijking met de coëfficiënten voor zuiver kooldioxide. Bij het invullen van een druk en temperatuur is de afwijking in de dichtheid ten opzichte van literatuur-waarden kleiner dan 1% en nabij het kritische punt ongeveer 2%. De berekende enthalpie en entropie waarden wijken minder dan 0,5% af van de literatuur-waarden.

INHOUDSOPGAVE

	Pag.
Inleiding	1
1. Probleemstelling	5
1.1. Inleiding	5
1.2. Waarom toch superkritische extractie?	5
1.3. Hoe werkt een superkritische extractie!	7
1.4. Selectiviteit	11
2. Systeemdefiniering	15
2.1. Selectie van het te behandelen materiaal	15
2.2. Karakterisering van het uitgangsmateriaal	16
2.3. Thermodynamische eigenschappen van het materiaal	21
2.4. Keuze van het oplosmiddel	28
2.5. Thermodynamisch en transport-model	31
2.6. Het procesontwerp	33
2.7. Experimentele verificatie	35
3. Oplosbaarheidsgegevens van terpenen en thermodynamische beschrijving van kooldioxide	37
3.1. Inleiding	37
3.2. Bekende oplosbaarheidsgegevens van terpenen in kooldioxide	39
3.3. Oplosbaarheidsvergelijkingen	46
3.4. Bepaling oplosbaarheid van muntolie	52
3.5. Thermodynamische beschrijving van kooldioxide	62
4. Stofoverdracht en massatransportmodel	69
4.1. Inleiding	69
4.2. Massatransport	71
4.3. Het modelleren van het massatransport	
4.4. Toepassing van het model voor extractie van plantmateriaal	78
4.4.1. Karakterisering muntplanten voor massatransportmodel	78
4.4.2. Extractie van raapzaad	79
4.4.3. Extractie van peper-planten	80
4.4.4. Extractie van pepermunt-olie	80
4.4.5. Het niet-steady state gedrag	82
4.5. Massatransport in een productie-plant	83
5. Het Ontwerp	87
5.1. Randvoorwaarden	87
5.2. Beschrijving van mogelijke procesvoeringen	89
5.2.1. Extractie met vloeibaar of subkritisch kooldioxide	89
5.2.2. Extractie met superkritisch kooldioxide: compressieproces	91
5.2.3. Extractie met superkritisch kooldioxide: pompproces	92
5.2.4. Kwantitatieve vergelijking van de processen	93
5.2.5. Procescondities in extractor en afscheider	94
5.3. Bepaling van de extractieduur	95
5.4. Bepaling van het (specifieke) energieverbruik	99
5.5. Energie- en kooldioxide-verbruik bij verwisselen van extractors	103
5.6. Totale energieverbruik op jaarbasis	104

6.	Economische evaluatie	107
6.1.	Inleiding	107
6.2.	Kapitaalskosten extractieplant	108
6.3.	Bedrijfs- en productiekosten	110
7.	Conclusies en aanbevelingen	113
8.	Literatuur	115
A.	Energiebalansen over de extractieplant	123
B.	Verbruik van energie en kooldioxide bij verwisselen extractor-inhoud	130

VOORWOORD

In deze rapportage wordt naast de populaire naam (pepermunt of pepermuntplant) ook de wetenschappelijke naam vermeld. De volledige wetenschappelijke naam, welke *cursief* wordt geschreven, voor de peppermunt is *Mentha x piperita* L.. Hierbij is *Mentha* de genus- of geslachtsnaam binnen de familie der *Labiatae* of *Lamiaceae* of Lipbloemigen. De geslachtsnaam wordt na een keer noemen in de tekst meestal afgekort tot *M.* en wordt altijd met een hoofdletter geschreven in tegenstelling tot de soortnaam (*piperita*). Het kruisje tussen beide namen duidt op een hybride, dat wil zeggen een kruising tussen een tweetal vruchtbare planten, waarbij de nieuwe plant onvruchtbaar is of alleen loze zaden produceert. De afkorting L. achter de naam geeft aan wie deze plant voor het eerst heeft beschreven in de literatuur. Door verder kruisen en klonen kunnen nieuwe variëteiten ontstaan van deze soort. De nieuwe variëteiten krijgen dan een extra naam achter de soortnaam. Zo heet de 'Zwarte Munt' voluit: *Mentha x piperita* L. var. *vulgaris* SOLE 1798, form. *rubescens* CAMUS.

Om zoveel mogelijk verwarring te voorkomen worden de chemische bestanddelen in de etherische olie benoemd volgens de Engelse populaire naam. Dus met de naam linalool wordt in het verslag bedoeld 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol.

In dit voorwoord wil ik tevens een aantal mensen en instanties bedanken voor hun medewerking bij de tot stand koming van deze rapportage. Ten eerste Dr.ir. L. Maat en Prof.dr.ir. J. de Swaan Arons voor het mede bepalen van het onderwerp van dit ontwerp en Drs. F.A. Meyer voor de begeleiding en snelle goedkeuring van dit ontwerp. Prof. K. Stephan van de 'Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart' wordt bedankt voor de snelle toezending van de data met betrekking tot de oplosbaarheid van menthol in superkritische kooldioxide. De volgende personen worden bedankt voor het beantwoorden van specifieke vragen met betrekking tot superkritische extractie in het algemeen en van etherische oliën in het bijzonder: R. Zobel (SKW Trostberg AG), U. Lenhard (Messer Griesheim GmbH), Dr. Karl-Werner Quirin (FLAVEX Naturextrakte GmbH) en L. Huber (Uhde GmbH, Werk Hagen). Van Quest International te Naarden (Nederland) worden bedankt de heren C. Vos en Ir. C.A. Moerman voor het verschaffen van algemene informatie over de (conventionele) extractie van plantmateriaal. Prof.dr.ir. J. de Graauw (TU Delft) wordt bedankt voor het mede kritisch beschouwen van het massatransportmodel.

De Technische Universiteit Delft in het algemeen wordt bedankt voor het onderrichten voor het verkrijgen van de basiskennis, welke noodzakelijk is voor zo'n studie en de Vakgroep Anorganische & Fysische Chemie voor het beschikbaar stellen van een ruimte en een PC voor tekstverwerking. Tenslotte, maar niet in de laatste plaats, wil ik bedanken de dames Astrid Barrow-De Bruin en Regina Friskorn-Van der Sluijs voor hun hulp bij de tot standkoming van dit verslag.

Eugène J.M. Straver,

Delft, 27 augustus 1990.

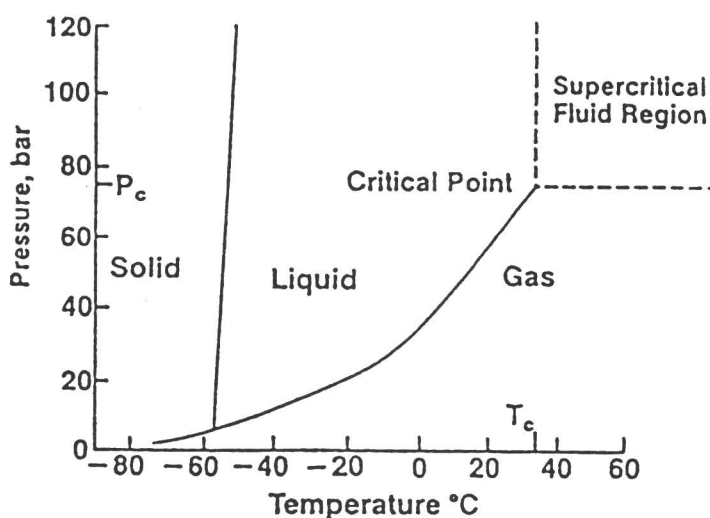
ONTWERP

x

INLEIDING

Als gevolg van een continu afnemende aantal "veilige" oplosmiddelen in de conventionele vloeistofextractie, de steeds strengere milieu-eisen, stijgende energie-prijzen en de thermische instabiliteit bij sommige processen is men gedwongen op zoek te gaan naar andere scheidingstechnieken. Superkritische extractie lijkt een techniek die in een aantal gevallen goede resultaten kan leveren. Het woord *superkritisch* roept vele vragen op, waarbij men soms vermoedt dat het om iets buitengewoon (exotisch!) gaat. Het is echter minder gevaarlijk dan bijvoorbeeld een superkritische kernreactor. Een superkritische extractie is eigenlijk een conventionele vloeistof-extractie met een niet-conventioneel oplosmiddel, namelijk een vloeibaar gemaakt gas of een superkritisch fluïd (Figuur 1). Zo'n extractie vereist dus hoge drukken en specifieke temperaturen om het extractiemiddel in de gewenste conditie te houden.

Figuur 1.: Het fase diagram van zuivere kooldioxide.



Vooral in de farmaceutische, voedings- en genotsmiddelen industrie heeft kooldioxide sterk de voorkeur boven andere gassen door haar specifieke eigenschappen. Met zijn relatief lage kritische druk (73,5 bar) en een kritische temperatuur (31°C) dichtbij kamertemperatuur heeft kooldioxide selectieve oplosbaarheidseigenschappen, is het goedkoop, fysiologisch ongevaarlijk en makkelijk verkrijgbaar in zuivere vorm. Dit heeft er ook toe geleid dat andere gassen volgens overheidsreglementen niet toegepast mogen worden in deze takken van industrie.

De meeste onderzoeken op het gebied van superkritische fluïda hebben zich toegespitst op mogelijke toepassingen ervan. Hieruit volgt, dat bij diverse toepassingen het gebruik van een superkritisch medium veel voordelen kent.

Nice-Matin, 19 oktober 1988

COTE D'AZUR

« Supercritique » contre arômes naturels

Nouvel enjeu de la bataille « bio » de l'agro-alimentaire : les arômes naturels... cancérigènes

Des biscuits aux plats cuisinés industriels, en passant par les yaourts et les sodas, la plus grande partie de ce que nous mangeons est aromatisé. Il y a les arômes de synthèse dont le seul nom crée la suspicion et le consommateur s'imaginerait candidement ressembler à du pur extrait de fleur ou de fruit. La vérité est malheureusement toute autre, technique et production oblige, il y a près de cent cinquante ans que le naturel s'en est parti galoper ailleurs que dans l'agro-alimentaire. Aujourd'hui pourtant, la tendance s'inverse. En réunion très discrète à Acropolis, les industriels ont découvert l'alternative : le « supercritique ».

Des substances cancérigènes

Schématiquement, il existe deux méthodes traditionnelles pour fabriquer des arômes « naturels ». La première dérive de l'antique procédé de la distillation. Il s'agit en fait, en faisant bouillir les végétaux dans de l'eau, de recueillir la vapeur odorante qui s'en échappe (vapeur qui sera fixée dans la plupart des cas à l'aide de solvants). On obtient de la sorte une essence, substance contenant les effluves légers d'un parfum. Pour charpenter cette essence et lui donner une longévité dans le temps, on l'associe à un extrait, obtenu par la deuxième méthode.

« Matière » plus lourde, celui-ci provient de la macération du végétal dans une grosse marmite contenant un solvant chloré. Une fois le solvant bien imprégné de toutes les odeurs, on le chauffe pour le faire évaporer et ne garder donc que l'extrait du végétal.

Ces deux techniques, utilisées donc à Grasse, capitale

française des parfums, ont cependant de nombreux inconvénients. Au niveau santé tout d'abord, le solvant utilisé est cancérigène à hautes doses. Bien sûr, il ne subsiste qu'à l'état de traces dans l'aliment. Mais, comme le reconnaît Patrick Pellerin, du groupe Pfizer, « les études médicales ont montré leur nocivité sur les animaux de laboratoire ». Autre inconvénient, celui entraîné par le choc thermique auquel sont soumis les effluves aromatiques. Le parfum obtenu est ainsi toujours différent de la senteur du végétal d'origine.

Pour contourner ces problèmes, des industriels allemands, s'inspirant de vieux travaux français, ont mis au point un procédé d'extraction des matières aromatiques par gaz carbonique (CO₂). Schématiquement, on fait macérer les fleurs ou les fruits dans du CO₂ porté à l'état supercritique, c'est-à-dire un état frontière entre le liquide et le gaz. A la suite de cela, on recueille le CO₂ chargé d'odeur en faisant passer le mélange à l'état gazeux. Enfin, dernier stade de l'opération, on le liquéfie pour séparer l'extrait aromatique du gaz carbonique.

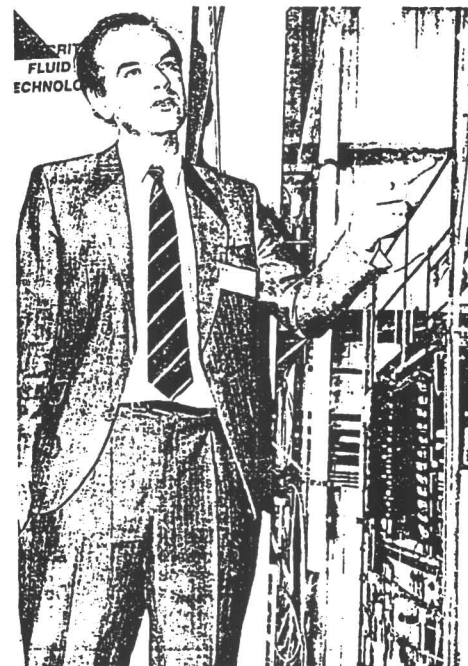
On obtient ainsi un produit sans danger pour l'homme (le CO₂ est un gaz naturel présent dans notre atmosphère) et reproduisant parfaitement la senteur originale. Inconvénient de la méthode, principalement son prix puisqu'il faut compter 10 millions de francs pour une machine pouvant produire quelques dizaines de kilos d'extraits par jour. A l'échelle de Grasse, l'équipement de toute la production se chiffrerait à elle seule en milliards. Pour l'instant, le groupe Pfizer est le seul à en disposer dans la région. En cours d'expérimentation, cette nouvelle unité de

production va bientôt entrer dans une phase opérationnelle.

Du décaféiné à la bière

Mais, si en France une partie infime de la production d'arôme est traitée de la sorte, aux Etats-Unis, en Allemagne et au Japon, on a déjà compris l'enjeu commercial de la chose. Pour Michel Perrut, l'homme du « supercritique » en France, le P.D.G dont la société est classée « stratégique et confidentielle » par son tuteur Elf Aquitaine, « la bataille agro-alimentaire va bientôt se déclencher. Quand General Foods, le numéro un mondial du café, a racheté la marque HAG spécialisée dans la fabrication sans solvant (cancérigène) du décaféiné, il a fait enlever cette mention sur tous les paquets, parce que cela nuisait à ses autres marques. Aujourd'hui, après avoir reproduit cette technologie, il vient de terminer aux Etats-Unis la construction de la plus grande usine mondiale de décaféiné vraiment naturel et s'apprête à lancer une importante campagne de publicité sur ce thème. Une campagne qui, soit dit en passant, risque de faire du mal au Coca-Cola. En effet, la nouvelle méthode de General Food (déjà copiée par Jacobs) ne permet pas de récupérer le caféine, d'où la fin de la source d'approvisionnement du géant mondial du soda. Autre exemple, celui de la bière allemande houblonnée en grande partie grâce au supercritique ».

Mais la vraie bagarre entre géants de l'agro-alimentaire démarrera vraiment lorsque les gouvernements auront établi le distinguo réglementaire entre les vrais et les faux arômes naturels. Une fois celui-ci inscrit sur tous les paquets, le consumma-



Michel Perrut présente le schéma de la seule machine « supercritique » française. Elle est réalisée par sa société, la SEPAREX. (Photo R. Gatti)

teur aura alors vite fait de faire son choix. Comme le faisait tristement remarquer Michel Perrut, les « petits » de l'industrie aromatique auront alors bien de la peine à rester en vie. Car, avec l'explosion prochaine de la cuisine industrielle et devant l'importance des investis-

sements à réaliser, seuls les très grands groupes pourront suivre la mise financière du « biologique ». « Restera aux Grassois, s'ils ne réagissent pas vite, que leur savoir-faire... dans des usines complètement dépassées. »

Christian MARS.

Een superkritische fluïd kan op verschillende wijzen gebruikt worden, variërend van extractiemiddel, mobiele fase in de chromatografie tot reactant of reactiemedium, waarbij de toepassing afhankelijk is van de specifieke eigenschappen van de superkritische fluïda.

Echter op dit moment zijn weinig toepassingen commercieel ontwikkeld. Het blijft beperkt tot onder andere de petrochemische industrie (bijvoorbeeld deasfaltering), de voedings- en genotsmiddelen industrie (decafeniëring van koffie en thee en de extractie van hop) en in de analytische chemie (superkritische fluïd chromatografie). De problemen voor verdere ontwikkelingen zijn:

- = de acceptatie van hogedruk processen in de diverse takken van de industrie, waar het gebruik van hoge drukken in de procesvoering niet voorkomt (*Onbekend maakt onbemind*);
- = de optredende hoge investeringskosten bij hoge druk processen en
- = het ontbreken van veel *basic-data* voor procesoptimalisatie.

Hier ligt de taak van de wetenschapper om processen met superkritische fluïda te vertalen naar een acceptabeler proces.

Superkritische extractie vereist het opereren onder druk(veranderingen). Het is dus niet aannemelijk dat het proces op zich energetisch aantrekkelijk is, maar men moet het gehele proces beschouwen en tevens het eindresultaat. De drijvende krachten voor de ontwikkeling van een superkritische extractie van etherische oliën met kooldioxide kunnen dan zijn:

- = de lagere extractie temperatuur, waardoor thermische degradatie en hydrolyse zoveel mogelijk wordt voorkomen;
- = het uiteindelijke extract is beter bestand tegen oxidaties;
- = een eindproduct, welke vrij is van oplosmiddelen zonder een extra scheidingstrap, zoals bijvoorbeeld destillatie voor de verwijdering van het oplosmiddel;
- = in vergelijking met de meeste organische oplosmiddelen heeft kooldioxide een lagere verdampingswarmte, zodat het energieverbruik bij terugwinning van het oplosmiddel kleiner kan zijn;
- = het gebruik van een *natuurlijk* oplosmiddel (kooldioxide), waardoor de milieu-problemen kleiner zijn dan bij conventionele oplosmiddelen
- = de mogelijkheid om een extractie selectiever uit te voeren, dan met conventionele winningstechnieken door eenvoudig de temperatuur en de druk te variëren;
- = door de verbeterde selectiviteit is het mogelijk de extractie of de afscheiding gefractioneerd te laten plaatsvinden zonder verlies aan aromatische stoffen;
- = er worden hoog-zuivere extracten verkregen in slechts een paar processtappen;
- = het extract staat organoleptisch gezien dicht bij de natuur door de aanwezigheid van erg-vluchtige en niet-vluchtige verbindingen, die ontbreken in extracten verkregen volgens conventionele methoden;
- = de consument weet dit te waarderen (zie linker pagina).

In de literatuur is weinig geschreven over de extractie van muntolie uit pepermuntplanten. Er zijn slechts een tweetal artikelen in de Russische taal bekend [Senich et al., 1974 en 1975]. Senich et al. [1974 en 1975]

extraheren gedroogde muntbladen, welke verpulverd zijn. De olie had een vergelijkbare kwaliteit ten opzichte van olie verkregen door stoomdestillatie, maar de fractie menthol was hoger en de fractie menthone lager. Naast de terpenen werden ook andere zwaardere componenten geëxtraheerd, zoals chlorofylls, sterols en vetzuren. De extractie-opbrengst was 4,3-4,5%, terwijl het aandeel etherische oliën in het extract 46,32% bedroeg.

Een ander belangrijk artikel komt van Maier en Stephan [1984]. Zij hebben metingen verricht aan het systeem superkritisch kooldioxide en menthol. Menthol vormt het belangrijkste bestanddeel in de etherische olie van peper-muntplanten. Deze metingen kunnen als basis dienen voor het schatten van de oplosbaarheid van munt-olie in superkritische kooldioxide.

1. PROBLEEMSTELLING

1.1. INLEIDING

Etherische oliën zijn de vluchtige verbindingen die meestal door middel van stoomdestillatie gewonnen worden uit plantmateriaal. De belangrijkste componenten in etherische oliën zijn monoterpenen (C_{10} -verbindingen) en sesquiterpenen (C_{15} -verbindingen) [Schreier, 1984 en Straver, 1990a, pp. 53-67]. Hoewel de term etherische olie in principe verwijst naar stoomdestillatie wordt de naam ook in een bredere zin gebruikt voor allerlei aromatische extracten van plantaardig en dierlijk materiaal. Behalve door stoomdestillatie kunnen de mono- en sesquiterpenen gewonnen worden door bijvoorbeeld (continue) vloeistof-extractie of destillatie met een organisch oplosmiddel, percolatie, maceratie, enflourage of uitpersen [Meyer-Warnod, 1984 en Straver, 1990a, pp. 29-35].

Uit de literatuur volgt, dat het technisch ook mogelijk is deze etherische oliën te extraheren uit plantmateriaal met behulp van superkritische fluïda [zie onder andere: Straver, 1990a, pp. 36-52]. Bij een superkritische extractie maakt men gebruik van een continue verandering van de dichtheid van het procesmedium, waarmee het effect van een aanzienlijke concentratieverandering van opgeloste stoffen wordt verwezenlijkt. De effecten zijn het grootst in de buurt van het kritische punt. De economische haalbaarheid van zo'n proces moet nog blijken. Bij processen zoals de decafeïnering van koffie en thee en de extractie van bitterstoffen uit hop voor de bierbereiding blijkt dit wel het geval te zijn. Voor andere processen is het op dit moment noodzakelijk de economische haalbaarheid voor iedere toepassing apart te analyseren. Het doel van deze studie is inzicht te verkrijgen in de economische haalbaarheid om etherische oliën te extraheren met behulp van superkritische fluïda. De studie moet gezien worden als een verkennend onderzoek.

Tot op heden komen vooral producten met een hoge toegevoegde waarde en een beperkt volume in aanmerking voor deze extractie-techniek. De investeringskosten zijn namelijk verhoudingsgewijs erg hoog. Daarnaast spelen de onbekendheid om te werken met hogedruk apparatuur in de betreffende industrie en het gebrek aan procestechnologische gegevens een belangrijke rol. Dit laatste is vooral van belang voor het optimaliseren van een superkritische extractie. Dit zijn nadelen die tot nu toe het op grote schaal toepassen van superkritische extractie belemmerd hebben.

1.2. WAAROM TOCH SUPERKRITISCHE EXTRACTIE ?

Om deze vraag te beantwoorden moet men het proces van extractie met een superkritisch fluïd eerst vergelijken met de normale isolatie technieken van etherische oliën uit plantmateriaal. Muntolie wordt in het algemeen door middel van stoomdestillatie gewonnen uit muntplanten. Daarom zal superkritische extractie afgezet worden tegen stoomdestillatie.

Bij stoomdestillatie onder atmosferische omstandigheden treedt een hoge temperatuurbelasting op van het product. Hetgeen degradatie door thermische omleggingen en oxidatie van sommige aromatische componenten tot gevolg kan hebben. Om een stoomdestillatie uit te voeren werkt men natuurlijk met veel water bij relatief hoge temperatuur. Dus kunnen door hydrolyse reacties belangrijke componenten omgezet worden in minder gewenste nevenproducten. Hydrolyse kan men wel beperken door het gebruik van droge stoom (hydrodiffusie proces) [Malingré, 1966].

Verder ontleden gedurende stoomdestillatie eiwitten en ander celmateriaal, waardoor stikstof- en zwavelbevattende componenten gevormd worden. Deze onplezierig ruikende stoffen verdwijnen indien men de olie drie tot zes maanden laat rijpen.

Om de condensatie van stoom bij een normale stoomdestillatie te beperken wordt de destilleerketel indirect aan de buitenwand verwarmd. Er kunnen daardoor warme 'spots' ontstaan op de wand. Op deze plaatsen kan het plantmateriaal dan verbranden.

Stoomdestillatie onder verlaagde druk (en dus verlaagde temperatuur) kan de thermische degradatie van waardevolle componenten beperken, maar heeft als nadeel dat er meer stoom nodig is door de ongunstige olie-water-verhouding in het destillaat. Vooral bij hoogkokende etherische oliën wordt het proces langdurig en dit is energetisch ongunstig. Bij zeer moeilijk destilleerbare etherische oliën vindt de stoomdestillatie zelfs plaats onder verhoogde druk. Dit leidt natuurlijk tot meer thermische degradatie van de waardevolle, weinig vluchtige verbindingen.

De stoom met de aromatische componenten wordt na de destillatieketel afgekoeld. In het opgevangen condensaat vindt automatisch scheiding plaats in een waterrijke-fase en een olierijke-fase, omdat etherische oliën in het algemeen niet oplosbaar zijn in water. Als de olie echter veel in water oplosbare componenten bevat, zoals vele geoxideerde organische verbindingen, dan is een vloeistofextractie met een apolair oplosmiddel noodzakelijk. Hiervoor wordt veelal pentaan, hexaan, toluen of gechloreerde koolwaterstoffen gebruikt [Rogers, 1981]. Na de extractie wordt het oplosmiddel zoveel mogelijk verwijderd door middel van afdampen. Hierdoor wordt het aandeel aan erg vluchtige componenten in het product verhoudingsgewijs kleiner. Er zal ook altijd oplosmiddel achterblijven in het extract. Zo is bekend, dat bij de conventionele extractie van hop met dichloormethaan een restpercentage van maximaal 2,2% oplosmiddel wordt geaccepteerd [Ely en Baker, 1983].

In een superkritische extractie kunnen een aantal van bovenstaande negatieve eigenschappen geheel of voor een zeer groot gedeelte ondervangen worden. Ten eerste vindt er geen thermische degradatie of hydrolyse plaats van waardevolle componenten en van de eiwitten en celmateriaal, omdat de extractie bij een lagere temperatuur kan plaatsvinden. Men krijgt dus een beter product, waarin onplezierig ruikende componenten ontbreken. De olie dient dus bij gebruik niet meer voor een aantal maanden te rijpen. Tevens vindt er geen oxidatie plaats, indien men werkt met een zuurstofvrij superkritische vloeistof. Ook kan er geen zuurstof in de apparatuur komen door de veel hogere druk in het systeem dan de omgeving. Relatief makkelijk oxideerbare componenten kunnen dan op eenvoudige wijze geëxtraheerd worden.

Gedurende stoomdestillatie vindt voornamelijk degradatie plaats van de zuurstofbevattende terpenen in koolwaterstofterpenen. De karakteristieke geur van een extract wordt voornamelijk bepaald door de zuurstofbevattende terpenen. De koolwaterstofterpenen zorgen alleen maar voor een "verdunding" van de geur en dragen aldus niet bij tot de geurprofiel, welke het extract zijn typische "frisheid" geeft [Moyler en Heath, 1986].

De olie bevat meer componenten, die normaal goed oplossen in het water. Door het eenvoudig terugwinnen van het extractiemiddel (zonder temperatuurverhoging of vacuümdestillatie) bezit het extract meer erg vluchtige verbindingen. Het extract benadert hierdoor meer de samenstelling van de plant. Men verkrijgt dus een zogenaamde *fingerprint* van de plant. De geur en smaak komen beter overeen met het plantaardige uitgangsmateriaal [Pellerin, 1988]. Dit vormt tevens een motivatie om een superkritische fluïd toe te passen bij de extractie: Verbetering van de kwaliteit van het eindproduct.

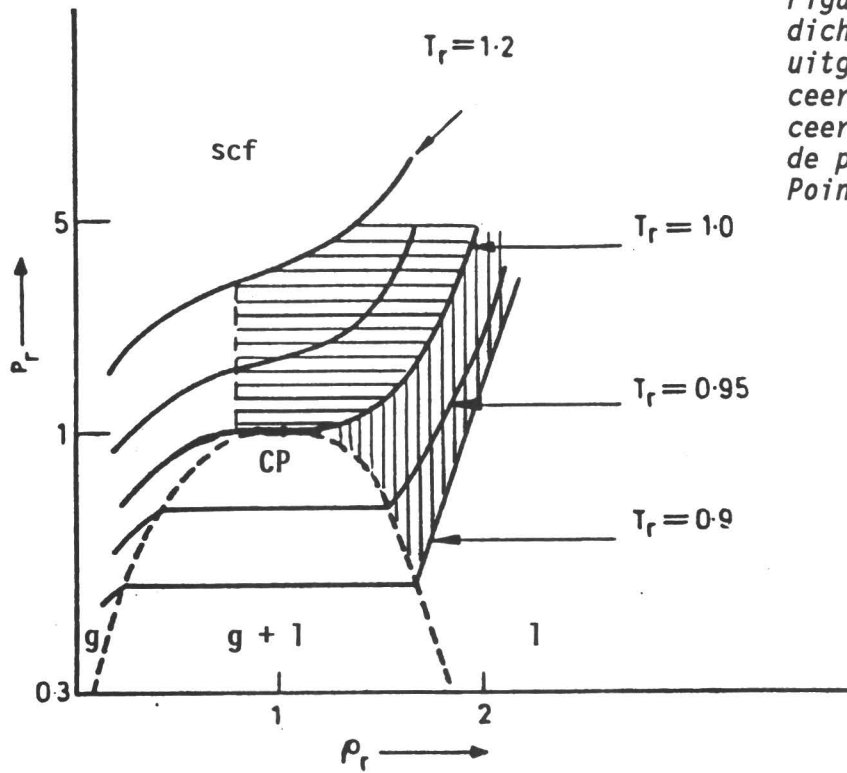
Een ander voordeel van superkritische extractie is, dat er geen residuaal solvent achterblijft in het extract en residu. Het gebruikte superkritische fluïd is onder atmosferische omstandigheden meestal een gas. Dit gas verdwijnt dan na de extractie volledig. Een onderzoek van Zosel [1978] toonde dit aan. Zosel [1978] voerde een extractie uit met radioactief gelabelde kooldioxide voor de decafiënering van groene koffiebonen. Na afloop van het experiment kon geen radioactiviteit gedetecteerd worden in de koffiebonen en het extract. Er kan gewerkt worden met zeer zuivere fluïda, zodat de opname van solvent-onzuiverheden veel minder is dan in vergelijking met vloeistof-extractie.

In vergelijking met stoomdestillatie kan de opbrengst in een extractie met vloeibare kooldioxide 1,10 tot 3,6 maal hoger liggen, terwijl de extractietijd 0,5 tot 0,1 maal de benodigde tijd bij een stoomdestillatie is [Naik et al., 1989].

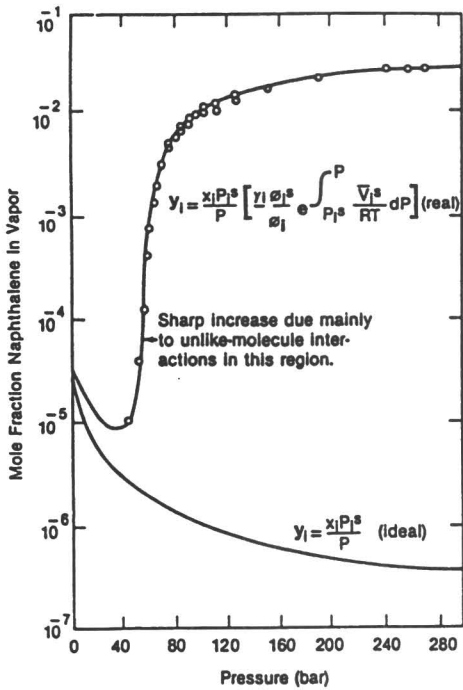
1.3. HOE WERKT EEN SUPERKRITISCHE EXTRACTIE !

Veel zuivere stoffen zijn onder atmosferische omstandigheden vloeibaar. Door een temperatuurverhoging kan de vloeistof bij een kenmerkende temperatuur (=normaal kookpunt) overgaan in een gas. Indien de druk boven de vloeistof hoger wordt, wordt de temperatuur van de overgang vloeistof-gas ook hoger. Eén van de fysische eigenschappen (de dichtheid) verandert in zo'n geval aanmerkelijk. Hierbij neemt de dichtheid van de vloeistof af. De dichtheid van de gasfase neemt relatief gezien sterker toe. Bij een bepaalde druk zal de dichtheid van de gasfase en de vloeistoffase identiek worden. Men noemt dit het kritische punt. In figuur 3 wordt dit zichtbaar gemaakt met behulp van gereduceerde groottheden. Een gereduceerde groottheid is gelijk aan het quotiënt van de werkelijke waarde en de waarde van de overeenkomstige groottheid in het kritische punt.

Boven het kritische punt is geen onderscheid meer te maken tussen een gasfase en een vloeistoffase. Niet het gehele gebied is interessant voor de toepassingen van superkritische fluïda. In het drukgebied beperkt men zich in het algemeen tussen:



Figuur 3: De gereduceerde dichtheid van kooldioxide uitgezet tegen de gereduceerde druk met de gereduceerde temperatuur als derde parameter (CP = Critical Point) [King et al., 1983].



Figuur 4: De werkelijke en de ideale oplosbaarheid van naftaleen in etheen [Ely en Baker, 1983, p. 17].

$$1 < p_r < 5 \quad \text{met } p_r \text{ de gereduceerde druk.}$$

Voor de temperatuur onderscheidt men een tweetal gebieden, namelijk het superkritische gebied met:

$$1 < T_r < 1,2 \quad \text{met } T_r \text{ de gereduceerde temperatuur,}$$

en het subkritische gebied met:

$$0,9 < T_r < 1$$

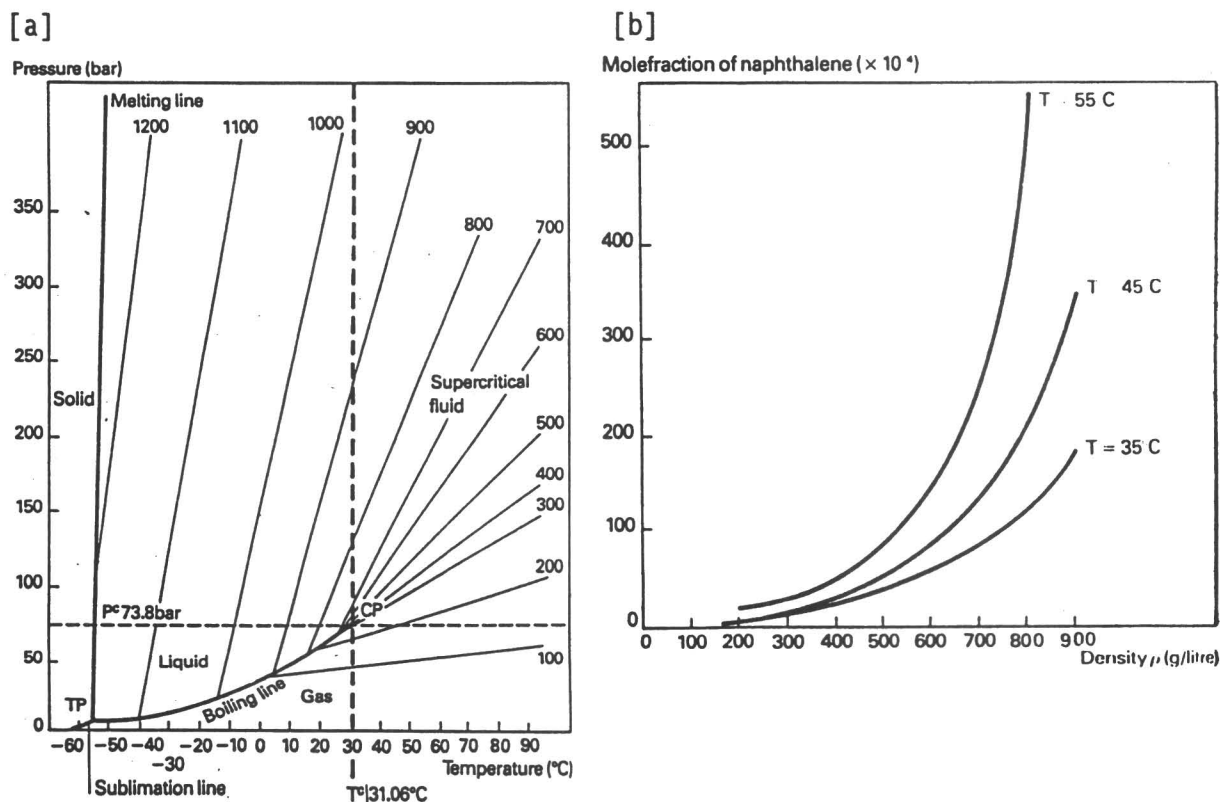
Beide gebieden zijn aangegeven in figuur 3 door respectievelijk horizontale lijnen en verticale lijnen. In veel literatuur wordt geen onderscheid gemaakt tussen beide gebieden. Men zou dan bij voorkeur moeten spreken over nabijkritische fluïda [De Swaan Arons en Straver, 1989]. Echter in de Engelstalige literatuur wordt op dit moment beide gebieden omvat in de term *Supercritical Fluids*. In dit verslag zal dus gesproken worden over superkritische fluïda, waarbij beide gebieden bedoeld worden. In het algemeen zijn de procescondities niet superkritisch voor alle componenten uit het proces. Indien een onderscheid noodzakelijk is, zal gesproken worden van een vloeibare en een gasvormige component met betrekking tot het extractiemedium.

De beperking tot deze gebieden wordt veroorzaakt door het basisprincipe van de werking van superkritische fluïda. De vluchtigheid van de te extraheren componenten is meestal laag in het gebied waar geen thermische degradatie plaatsvindt. De vluchtigheid kan verhoogd worden door boven de component een gas onder hogedruk te zetten. Hierdoor vindt een aanzienlijke verrijking (*enhancement*) plaats van de veelal weinig vluchtige component in deze andere atmosfeer (Figuur 4). De verrijking door het superkritische fluïd ligt in de orde grootte van 10^4 tot 10^6 en in sommige gevallen zelfs 10^{12} [Eckert, 1988]. Super-kritische extractie is dus een aantrekkelijke techniek om componenten ver beneden hun normale kookpunten te scheiden.

Het verrijkingseffect is een gevolg van het feit dat bij hoge drukken de aantrekkende krachten tussen solvent en solute effectief worden. De solvent moleculen "tillen" het solute molecuul als het ware op in het verdichte medium. Superkritische extractie is dus voornamelijk een door dichtheid gedreven proces. In figuur 5a is te zien dat voornamelijk in de eerder genoemde gebieden de dichtheid sterk verandert. In figuur 5b wordt een voorbeeld gegeven hoe sterk de oplosbaarheid toeneemt bij toenemende dichtheid. Deze toename zet zich niet oneindig voort, maar bereikt bij een bepaalde druk een platform (zie hiervoor figuur 4). De dichtheid van het superkritische fluïd is dus een zeer belangrijke parameter voor het nemen van vergelijkbare extractieproeven.

Uit figuur 5a volgt dat boven het kritische punt de dichtheid sterk afhankelijk is van de druk. In dit gebied kan kooldioxide zo makkelijk gecompri-meerd worden, dat zelfs onder invloed van de gravitatie een aanzienlijke dichtheidsgradiënt aanwezig is. Verder volgt uit figuur 5a dat vloeibare kooldioxide bij 20°C en 100 bar een dichtheid heeft van ongeveer 850 kg/m³. In de superkritische toestand bij een temperatuur van 40°C wordt een vergelijkbare dichtheid bereikt bij 220 bar.

Figuur 5: De invloed van druk en temperatuur op de dichtheid en oplosbaarheid; (a) P-T diagram van kooldioxide met de dichtheid als derde parameter; (b) De oplosbaarheid van naftaleen als functie van de dichtheid bij een drietal temperaturen [Brogle, 1982].



Tabel 1: De orde grootte van de drie belangrijkste fysisch-chemische eigenschappen.

Phase	Density [kg/m ³]	Viscosity [poises]	Diffusion Coefficient [cm ² /s]
Gas 1 atm, 15-30°C	0.6 - 2	(1 - 3) × 10 ⁻⁴	0.1 - 0.4
Supercritical fluid	T _c , p _c	(1 - 3) × 10 ⁻⁴	0.7 × 10 ⁻³
	±T _c , 4*p _c	(3 - 9) × 10 ⁻⁴	0.2 × 10 ⁻³
Liquid (organics, water), 15-30°C	600 - 1600	(0.2 - 3) × 10 ⁻²	(0.2 - 2) × 10 ⁻⁵

Naast de dichtheid veranderen ook andere fysisch-chemische eigenschappen met de druk en de temperatuur. De belangrijkste twee eigenschappen zijn de viscositeit en de diffusiecoëfficiënt. Een superkritisch vloeistof bevindt zich met zijn eigenschappen tussen een vloeistof en een gas in. Hierbij benadert de dichtheid van een superkritisch vloeistof de dichtheid van een vloeistof, terwijl de viscositeit meer in de orde grootte ligt van een gas en de diffusiecoëfficiënt zich bevindt tussen een gas en een vloeistof in (Tabel 1).

1.4. SELECTIVITEIT

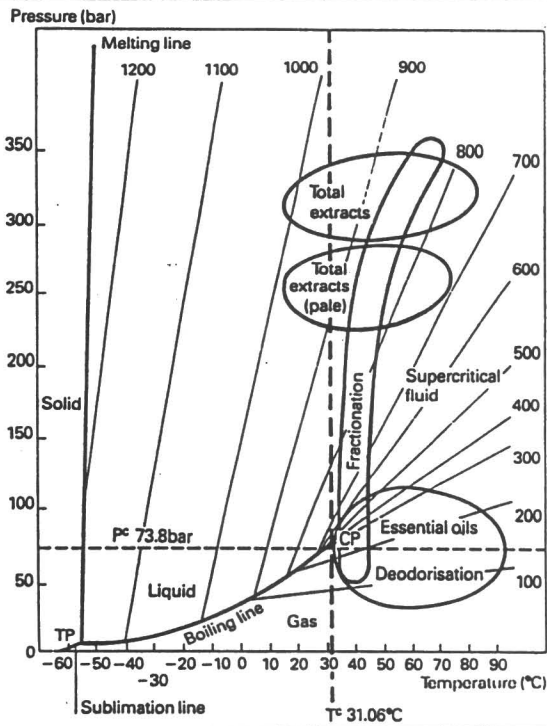
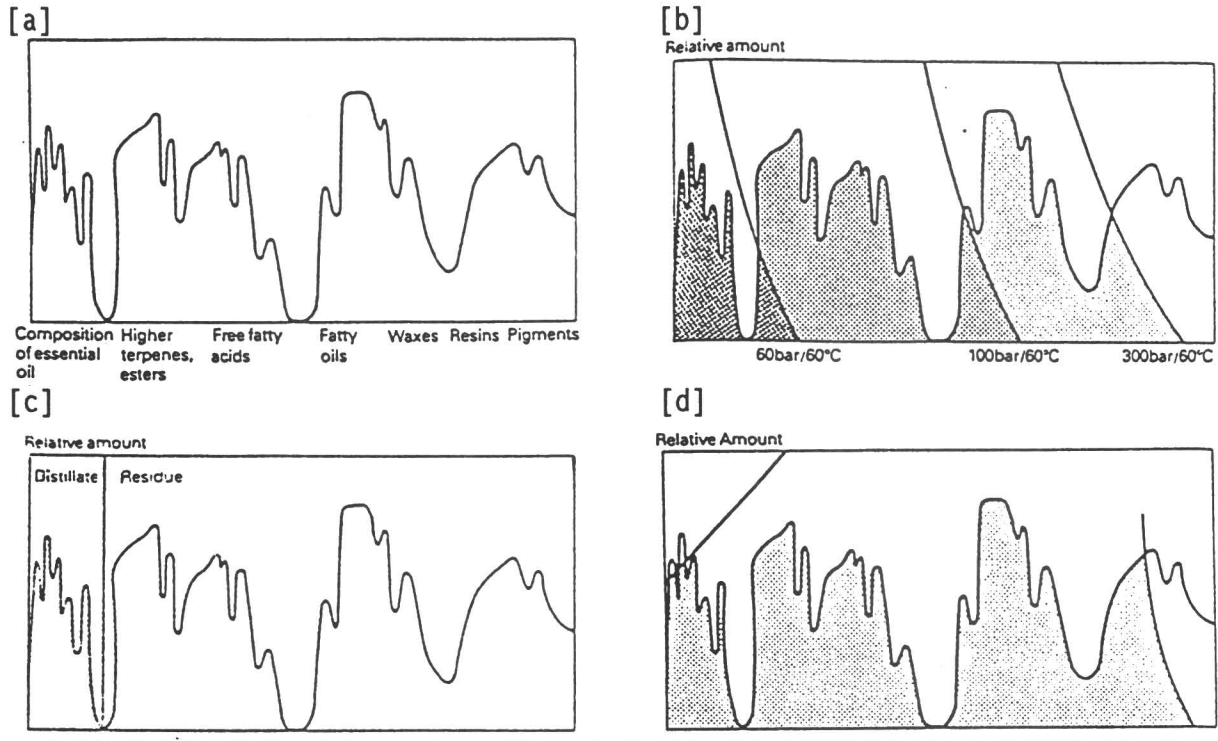
In de voorgaande paragraaf is beschreven dat de oplosbaarheid van een component in een superkritisch vloeistof beïnvloed kan worden door de druk en de temperatuur te variëren. De mate van beïnvloeding is voor elke component verschillend en wordt onder andere bepaald door de molmassa, de vluchtigheid en de polariteit. In het algemeen kan gesteld worden dat een toenemende oplosbaarheid ten koste gaat van de selectiviteit en vice versa. Dit kan als volgt verklaard worden. Door de temperatuur isobaar te verhogen neemt de vluchtigheid van de grotere moleculen relatief sterker toe dan van de kleinere moleculen. De oplosbaarheid van de grotere moleculen zal dan ook relatief sneller toe dan bij de kleinere. Het gevolg is een afnemende selectiviteit.

De invloed op de selectiviteit is goed in beeld gebracht door Brogle [1982]. In figuur 6a wordt een gaschromatogram getoond van een model natuurlijk product, waarbij alle componenten vanaf de meest vluchtige (etherische oliën) tot weinig vluchtige verbindingen (pigmenten) zijn meegenomen. Door het instellen van een bepaalde druk en temperatuur in de extractor worden alle componenten links van de lijnen uit figuur 6b meegenomen. Hierdoor kan men de samenstelling van het product regelen. Zo is een hopextract in een extractie met kooldioxide bij 300 bar groen gekleurd, terwijl bij een druk van 130 bar het extract geel gekleurd is. Opgemerkt dient nog te worden dat door een juiste instelling de voor het hopextract ó zo belangrijke bitterstoffen goed meegeëxtraheerd worden.

Dit resultaat kan vergeleken worden met extracten, welke verkregen zijn door stoomdestillatie en/of vloeistofextractie. Stoomdestillatie selecteert strikt genomen alleen op de vluchtigheid van de extraheerbare componenten. De geïsoleerde verbindingen hebben daardoor in de regel geen groter molmassa dan 250. Er wordt met stoomdestillatie alleen etherische oliën en hun omzettingproducten gewonnen (Figuur 6c). Bij een vloeistof-extractie met dichloormethaan worden ook zwaardere componenten meegenomen. Door het afdampen van het oplosmiddel zullen de meest vluchtige verbindingen meegeëxtraheerd worden. Men krijgt dan een extract zoals aangegeven is in figuur 6d.

Het verkregen product bij superkritische extractie is dus afhankelijk van de ingestelde druk en temperatuur. Een aantal gebieden, waarbij het gewenste product optimaal geëxtraheerd kan worden met behulp van kooldioxide, worden gegeven in figuur 7. Hieruit volgt dat de extractie van etherische olie bij een relatief lage druk kan plaatsvinden, terwijl bij een totaal extract, zoals in het geval van hop, een hogere druk noodzakelijk is. In het algemeen kan gesteld worden: Hoe hoger de dichtheid, des te zwaarder de fracties die uit de grondstof geëxtraheerd kunnen worden. Dus voor moeilijk oplosbare

Figuur 6: De relatieve hoeveelheden van een model product uitgezet tegen de diverse componenten in oplopende molmassa of vluchtigheid; (a) GC van de componenten van het model product; (b) extractie met kooldioxide; (c) stoomdestillatie; (d) vloeistofextractie met dichloormethaan [Brogle, 1982].

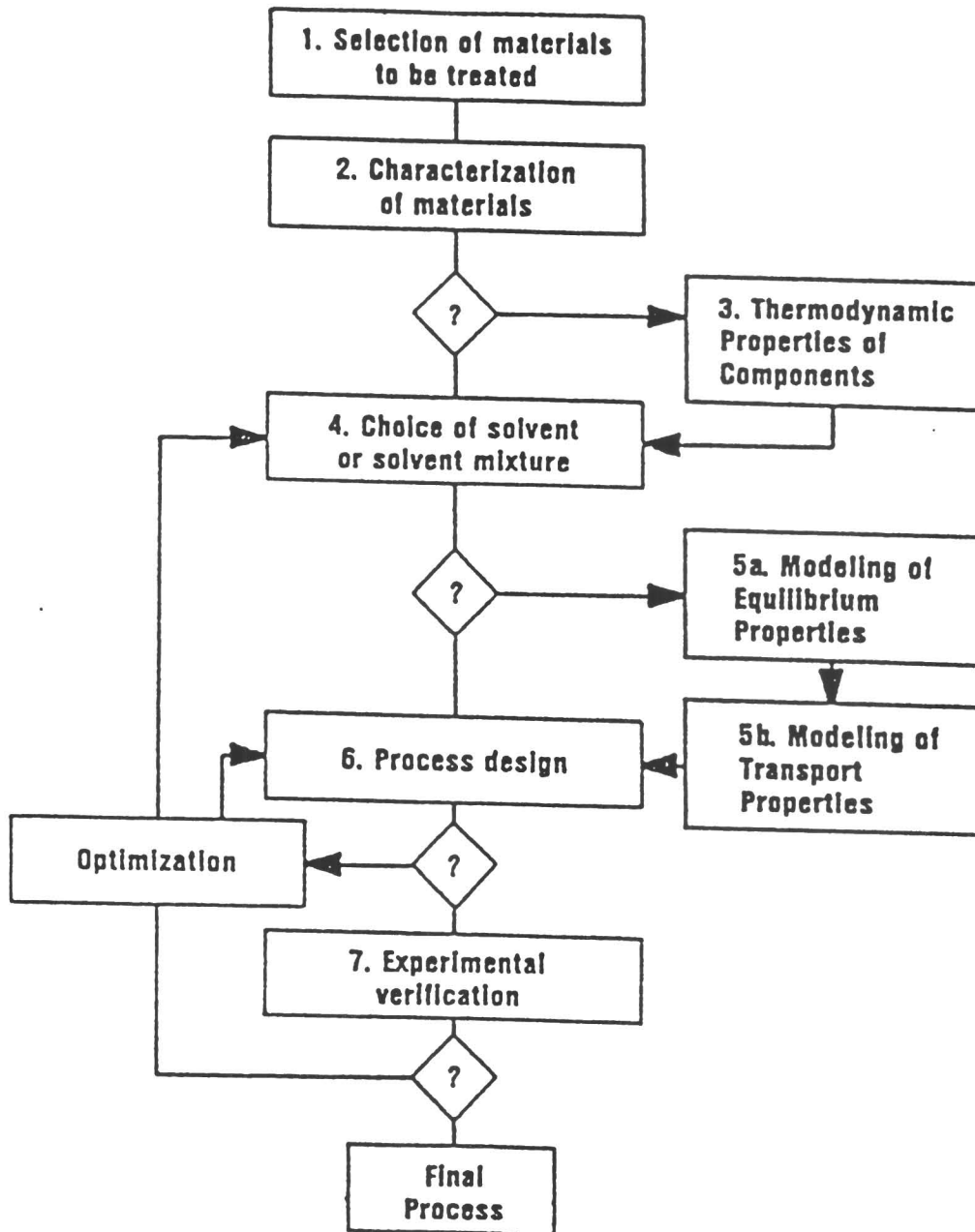


Figuur 7: Het P-T diagram van kooldioxide, waarin staat aangegeven de gebieden waarbinnen men optimale resultaten kan verwachten bij sommige toepassingen [Brogle, 1982].

stoffen, zoals natuurlijke kleurstoffen, dienen hoge drukken aangewend te worden.

Een ander positieve eigenschap van superkritische extractie volgt ook uit figuur 7. Door namelijk de druk en temperatuur te variëren gedurende het proces kan de samenstelling van het extract veranderen (fractioneren). Men kan dus in één proces meerdere producten verkrijgen of ongewenste producten afscheiden. Bij stoomdestillatie en vloeistofextractie dienen aanvullende processtappen ontwikkeld te worden om het gewenste (gefractioneerde) product te verkrijgen. Bij superkritische extractie kan men het gewenste product al verkrijgen door een goed gekozen instelling van druk en temperatuur.

Figuur 8: Een schema voor het ontwerpen en ontwikkelen van een willekeurig proces voor superkritische extractie [Lyra, 1987].



2. SYSTEEMDEFINIERING

Door Lyra [1987] wordt een flowsheet gegeven voor het ontwerpen en ontwikkelen van een willekeurig fysisch-chemisch proces (Figuur 8). Aan de hand van deze flowsheet wordt het te ontwerpen systeem gedefiniëerd. Vele beslissingen bij de diverse stappen hebben zeer veel invloed op de prestatie en economische efficiency van de uiteindelijk commerciële werkende plant. Bij elke beslissing dient men dit dus mee te nemen door het afwegen van de mogelijkheden.

2.1. SELECTIE VAN HET TE BEHANDELEN MATERIAAL

De keuze van het uitgangsmateriaal (in dit geval muntplanten) is altijd gebaseerd op een aantal argumenten. Eén van de argumenten is de kennis die er bestond over etherische oliën en in het bijzonder wel van muntplanten. Deze kennis werd verzameld voor het schrijven van een scriptie over de *Mentha mirennea* [Straver, 1990a]. Hierin wordt een kort overzicht gegeven over de extractie van etherische oliën met behulp van een superkritisch fluïda.

Evenzo is er erg veel kennis verzameld met betrekking tot de toepassingen van superkritische extractie. Op de Technische Universiteit Delft bestaat zelfs een Werkgroep Superkritische extractie. Na fase-evenwichts-metingen en thermodynamisch modeleren worden de verkregen gegevens gebruikt voor test-runs op een zogehete *Bench-Scale Unit*. Er zijn echter nog weinig studies verricht die een volledig uitgewerkt proces behandelen. Toch kan een superkritische extractie commerciële aantrekkelijk zijn. Met dit ontwerp zal getracht worden een begin te maken om deze leemte op te vullen.

Een ander argument voor het gebruik van een superkritische extractieproces is het verminderen van het aantal "veilige" oplosmiddelen voor de winning van natuurlijke producten. Toxiciteit en milieu-eisen bepalen dan het toegepaste proces. De invloed hiervoor wordt voornamelijk opgelegd door eisen van de overheid. Zo is bepaald in het Nationaal Milieu-Beleidsplan van de Nederlandse overheid, dat de uitstoot van organische oplosmiddelen gehalveerd moet zijn in het jaar 2000. Er komt misschien zelfs een tijd dat de huidige extractiemiddelen zelfs verboden worden.

Evenzo zal de consument steeds meer vragen om natuurlijker geproduceerde producten. Mogelijk wil hij er dan ook meer voor betalen. Een voorbeeld hiervan is een kranteartikel van Mars [1988]. Als de consument het gevoel krijgt dat een product afkomstig van een superkritische extractie superieur is aan een product verkregen door middel van conventionele destillatie- en/extractie-technieken, dan zal het publiek hierom vragen. Dit heeft er al toe geleid dat het Amerikaanse bedrijf Pfizer een superkritische extractieplant heeft gebouwd in het Franse parfumgebied van Grasse [Parkinson en Johnson, 1989]. Dus zowel economische, overheids- en marketing-eisen bepalen in de toekomst of een proces als superkritische extractie bestaansmogelijkheden mogelijkheden heeft.

Verder is van alle reuk- en smaakstoffen de munt-olie erg populair en neemt waarschijnlijk de derde plaats in na vanille- en citrusoliën. Dit zijn alle zogenaamde *specialties*. Dus producten met een redelijk hoge toegevoegde waarde. Hier valt dus met de huidige stand der techniek met betrekking tot superkritische extractie nog winst te behalen.

2.2. KARAKTERISERING VAN HET UITGANGSMATERIAAL

Het uitgangsmateriaal kan op twee verschillende manieren gekarakteriseerd worden, namelijk naar de opbrengst en samenstelling van de etherische olie en de vorm van het te extraheren plantmateriaal. Kennis van de chemische samenstelling is belangrijk om de extractiecondities te bepalen om zo de extractiesnelheid, opbrengst en concentraties van gewenste componenten te bepalen. Evenzo is het belangrijk om te weten of de gewenste componenten gebonden of opgesloten zitten in de plantmatrix. Kennis van het plantmateriaal is dan noodzakelijk om te kunnen bepalen of er nog bepaalde voorbewerkingen nodig zijn om bijvoorbeeld de deeltjes-grootte te reduceren en/of het breken van de celwanden. Hiermee kan de efficiency van de extractie verbeterd worden.

De samenstelling van etherische oliën van één soort ligt niet eenduidig vast. Deze samenstelling wordt beïnvloed door diverse factoren. Eén van de factoren is de gemiddelde klimatologische omstandigheid van een bepaalde groeiplaats. Tevens is het weer niet elk jaar hetzelfde. Het aantal uren zonneshijn en de hoeveelheid regen zijn zeer bepalend voor de hoeveelheid en kwaliteit van de etherische olie. Verder zijn er nog factoren als zaai-datum, bemesting, oogst bij een bepaalde groeistadium en de variëteit van het soort muntplant. Een uitgebreider overzicht wordt gegeven door Straver [1990a, pp. 68-74].

De bekendste etherische olie is de pepermunt olie, welke wordt gewonnen uit de pepermunt (*M. x piperita* L.). De plant wordt hoofdzakelijk verbouwd in U.S.A. (Washington en Oregon), Rusland en Bulgarije. De opbrengst is normaal 0,3-0,4%, maar kan soms tot 1,0% oplopen. De olie is kleurloos of lichtgeel en de smaak is eigenaardig, brandend en niet bitter. Bij inademen ontstaat een gewaarwording van koude in de mondholte. Het voornaamste bestanddeel van pepermuntolie (voor 50-60 %) is (-)-menthol. Menthol is een terpeen-alcohol met een smeltpunt van 43-44°C en een kookpunt van 212°C. Menthol heeft een scherpe pepermuntmaak. De oplosbaarheid van menthol in water is 0,04 massa-% bij 20°C. (Ter vergelijking: Bij 25°C lost slechts 0,0014 massa-% van de koolwaterstof-monoterpeen, limonene, op in het water.) De wereldproductie van natuurlijk menthol werd in 1988 geschat op meer dan 3600 ton, terwijl de consumptie van natuurlijk en synthetisch menthol ongeveer 5600 ton bedroeg. De prijs van menthol was in 1988 ongeveer 11,50 US\$/lb [Clark, 1988].

Muntplanten bevatten een complexe samenstelling van verbindingen, maar het karakteristieke aroma wordt bepaald door de vluchtige componenten, die in een bepaalde verhouding aanwezig zijn. Deze verhouding kan van plantsoort tot plantsoort verschillen. De kwaliteit van de olie wordt echter bepaald door de concentratie menthol. Voor commerciële toepassingen wordt vaak een gedeelte van de menthol als een zuiver product afgescheiden. De rest wordt

dan verkocht als gedementholiseerde olie met een veel lagere concentratie aan menthol. Deze scheiding zal in dit verslag niet behandeld worden.

De *M. x piperita* L. is een eerste generatie, steriele hybride van de vruchtbare watermunt (*M. aquatica* L.) en van een vruchtbare soort van de *M. spicata* L. Aangezien de hybride steriel is, vindt er alleen voortplanting plaats door middel van stekken of door vermeerdering van de wortelstok. De meest belangrijke pepermuntsoort over de wereld staat bekend als de Mitcham of zwarte munt (*M. x piperita* Huds. f. *rubescens* Camus). Een andere kloon van de pepermunt is de witte munt (*M. x piperita* Huds. f. *pallescens* Camus). De witte munt levert een olie, die een andere samenstelling heeft en een slechte opbrengst in vergelijking met de zwarte munt. De zwarte munt wordt voornamelijk geteeld voor de olieproductie [Lawrence et al., 1989].

In de literatuur worden vele samenstellingen geven van de olie van de zwarte munt. Een aantal overzichten van de vele literatuur worden gegeven door Lawrence [1978 en 1986], Murray et al. [1988], Lawrence [1988] en Lawrence et al. [1989]. Uit eze studies volgt dat de pepermuntolie uit meer dan 200 en mogelijk zelfs 230 chemische verbindingen is samengesteld. Een aantal hiervan komen in een hoge concentratie voor, waarbij het aandeel aan koolwaterstofterpenen gering is. Lawrence et al. [1989] geeft een typisch chemisch samenstelling van pepermuntolie (Tabel 2a). Volgens Murray et al. [1988] worden slechts twaalf verbindingen gebruikt om in een routine analyse de olie te kwantificeren. Deze verbindingen worden gegeven in tabel 2b. In deze tabel worden de samenstellingen gegeven van een drietal verschillende oogsten, welke afhankelijk zijn van de oogsttijd ten opzichte van de groei stadium van de pepermuntplant.

In beide tabellen ligt de som van de percentages rond de 93%. Naast deze twaalf verbindingen worden onder andere ook de volgende verbindingen gevonden in concentraties tussen de 0,1 en 3% per verbinding:

- Koolwaterstof-monoterpenen (totaal 1-5%):
Sabinene; Myrcene; Ocimene; α - en γ -Terpinene; Terpinolene; p-Cymeen;
- Zuurstofbevattende monoterpenen (totaal 0,5-4%):
Linalool; cis- en trans-Sabinene hydrate; Geraniol; Nerol; Isopulegon; α -Terpineol; Terpinen-4-ol;
- Koolwaterstof-sesquiterpenen (totaal 1-5%):
 β -Caryophyllene; β -Bourbonene; α -Muuroolene; trans- β -Farnescene; Germacrene D; γ -Cadinene;
- Zuurstofbevattende sesquiterpenen (0,2-2%):
Viridiflorol; Caryophyllene oxide; 10-(α)-Cadinol.

Voor het te extraheren mengsel wordt een virtuele samenstelling genomen. Hierbij wordt uitgegaan van de samenstelling, zoals gegeven is in kolom 1 van tabel 2b. De kwaliteit van de olie wordt namelijk bepaald door het percentage menthol en dient dus zo hoog mogelijk te zijn. De som van de percentages wordt hierbij genormeerd op 96%, zodat hiermee de andere monoterpenen in verwerkt worden. Bij de sesquiterpenen wordt gekozen voor β -Caryophyllene en Viridiflorol als respectievelijk een modelstof voor de koolwaterstof- en zuurstofbevattende sesquiterpenen. Er zal dus gerekend worden met een pepermuntolie, die als volgt is samengesteld:

Tabel 2: Samenstelling van pepermuntolie; (a) een gemiddelde samenstelling van de Noord-Amerikaanse pepermuntolie [Lawrence et al., 1989]; (b) vergelijking van de samenstelling van enkele commerciële pepermuntoliën uit Washington [Murray et al., 1988].

(a)	(b) Compound	1	2	3	
α -Pinene (1.4%)	Menthofuran (3.0%)	1. α -Pinene	0,8	0,8	1,0
β -Pinene (1.8%)	Isomenthone (2.5%)	2. β -Pinene	1,9	1,7	1,9
Sabinene (0.8%)	Linalool (0.3%)	3. 1,8-Cineole	6,2	6,2	5,3
Myrcene (0.3%)	cis-Sabinene Hydrate (0.1%)	4. Limonene	2,4	2,3	2,5
α -Terpinene (0.4%)	β -Bourbonene (0.5%)	5. Piperitone	0,4	0,3	0,4
Limonene (2.5%)	Menthyl Acetate (3.6%)	6. Isomenthone	2,8	3,6	2,7
1,8-Cineole (7.3%)	Neomenthol (3.1%)	7. Neomenthol	3,8	3,1	3,9
cis-Ocimene (0.4%)	β -Caryophyllene (0.5%)	8. Pulegone	0,8	1,0	1,8
γ -Terpinene (0.4%)	Neoisomenthyl Acetate (0.1%)	9. Menthofuran	4,0	3,3	11,4
trans-Ocimene (0.1%)	Neoisomenthol (0.4%)	10. Menthone	13,0	23,9	14,8
p-Cymene (0.1%)	Menthol (40.0%)	11. Menthol	50,6	42,2	41,1
Terpinolene (0.1%)	Pulegone (0.8%)	12. Menthyl acetate	7,2	5,0	5,6
3-Octanol (0.3%)	α -Terpineol (0.1%)				
1-Octen-3-ol (0.1%)	Germacrene D (1.3%)				
trans-Sabinene Hydrate (1.0%)	Piperitone (0.3%)				
Menthone (18.7%)	Viridiflorol (0.2%)				

1. α -Pinene	0,8 %	8. Pulegone	0,8 %
2. β -Pinene	1,9 %	9. Menthofuran	4,1 %
3. 1,8-Cineole	6,3 %	10. Menthone	13,3 %
4. Limonene	2,5 %	11. Menthol	51,7 %
5. Piperitone	0,4 %	12. Menthyl acetate	7,4 %
6. Isomenthone	2,9 %	13. β -Caryophyllene	2,7 %
7. Neomenthol	3,9 %	14. Viridiflorol	1,3 %

De gemiddelde opbrengst aan muntolie bij de extractie hangt af van een aantal factoren, zoals klimaat en plantontwikkeling. Men vindt dus uiteenlopende waarden van olie-opbrengsten. Vaak is niet duidelijk of dit gemeten is ten opzichte van verse of gedroogde planten. In een overzicht van Guenther [1949] worden een aantal opbrengsten gegeven ten opzicht van droog plantmateriaal. De opbrengsten zijn 0,2-0,3% (Italië), 0,20-0,57% (Grasse, Frankrijk), 0,8-1,65% (Hongarije) en 0,26% (Duitsland, Nederland). Mallingré [1966] vond een oliegehalte van 0,10 tot 0,92% op basis van verse planten voor in Nederland geteelde pepermuntplanten. Het oliegehalte in dit onderzoek werd bepaald als functie van de leeftijd van de plant en bloeistadia. Mallingré [1966] vond een stijging in het oliegehalte tot en met de bloei, gevolgd door een daling.

Verzár et al. [1978] hebben een twaalftal veredelde pepermunt-variëteiten onderzocht, welke gekweekt zijn in de botanische tuin van de Landbouw-Universiteit van Budapest. De veredelde soorten hebben een oliegehalte van tussen de 1,6 en de 2,9% in met een gemiddelde van 2,3%. Baslas [1983] geeft een literatuur overzicht omtrent de fytochemische studies van het geslacht *Mentha*. Baslas rapporteerde een olie-gehalte van ongeveer 1,3% voor sommige typen, terwijl een bepaald type uit India maar liefst 4,0-4,5% etherische olie bevatte.

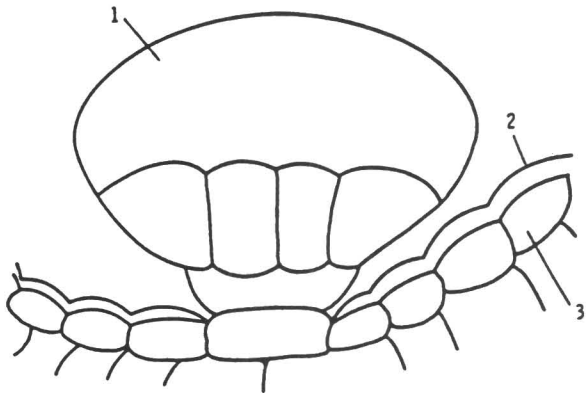
Een aantal in Rusland gekweekte munt-soorten bevatten 0,72-1,08% olie met een verhoudingsgewijs hoge concentratie aan menthol [Saha et al., 1986]. Tyurina en Gus'kova [1986] beschrijven zelfs een munt-soort, die groeit in Novosibirsk (Siberië), welke 2,05-2,26% etherische olie bevatte op basis van drooggewicht. Lenhard [1990] vindt een gehalte van 2,8% muntolie in het geval van superkritische extractie, terwijl Novak en Robey [1989] bij hun berekeningen een waarde hanteren van 3,9%. Bij het ontwerpen zal uitgegaan worden van 2,8% ten opzichte van gedroogd materiaal. Hierbij kan opgemerkt worden dat een maximale olie-opbrengst en een maximale hoeveelheid menthol in de olie meestal samengaan [Duhan et al., 1975].

Bij het toepassen van plantmateriaal voor de extractie van etherische oliën zijn twee mogelijkheden met betrekking tot de voorbereiding (drogen) van het materiaal. In het geval van het toepassen van een isolatietechniek dicht bij de plantage waar de kruiden worden geoogst, zullen deze meestal direct bewerkt worden. De planten zullen dan hooguit een dag drogen, waardoor hun vochtgehalte afneemt met een factor 2/3 [Guenther, 1949]. Bij vervoer over grote afstand en bij het bewaren van de planten is het noodzakelijk het plantmateriaal te drogen.

Muntplanten worden afgesneden even voordat de bloemen opengaan (maximale opbrengst aan olie) en men laat de muntplanten ongeveer 48 uur op het veld liggen totdat ze ongeveer "half"-droog zijn. Deze tijd is afhankelijk van de weersomstandigheden. Het voordeel hiervan is dat het bulkmateriaal lichter en minder volumineus is. Verder scheelt dit bij stoomdestillatie in het stoomgebruik. Bij natte munt (of weer natgeworden muntplanten na een regenbui) gebruikt men ongeveer 7 keer meer stoom voor hetzelfde extractie resultaat ten opzichte van gedroogde munt. Een ander voordeel van drogen is dat de cel-wanden c.q. membranen iets indrogen, waardoor ze scheuren. Het te extraheren materiaal is daardoor makkelijker toegankelijk voor het solvent. De muntplanten kunnen na de destillatie gebruikt worden voor de bereiding van compost.

Door verschillende onderzoeken is aangetoond dat de wijze van drogen of verwelken van de plant invloed heeft op het gehalte en de samenstelling van de etherische olie [Mallingré, 1966]. De afname van etherische oliën in muntplanten gedurende droging is gering en kan zelfs iets toenemen. Zo wordt het gehalte aan etherische olie in pepermunt hoger na enkele dagen, doordat chemisch gebonden vluchtige verbindingen (zoals aan glycosiden, waardoor niet-vluchtige verbindingen ontstaan) ontleden [Stahl-Biskup, 1987]. Voor micro-biologische stabiliteit is het noodzakelijk dat het vochtgehalte <14% is. Bij het bewaren van gedroogd materiaal zullen dan geen enzymreacties en stofwisselingsprocessen optreden die de samenstelling van de olie kunnen beïnvloeden. Er zullen echter wel zeer vluchtige componenten verdampen uit het gedroogde materiaal. Meestal ligt het vochtgehalte van gedroogd plantmateriaal tussen de 8 en 12% [Vos, 1990].

De etherische olie van muntplanten bevindt zich in een tweetal soorten klierharen, die voorkomen aan het oppervlak van de bladeren (Figuur 9). Het gehalte aan etherische olie in de stengels is gering en wijkt qua samenstelling slechts weinig af van de olie uit de bladeren, terwijl de olie uit de bloemen sterk afwijkt. In geval van stoomdestillatie is het niet nodig het plantmateriaal fijn te verdelen. Onder invloed van waterdamp zijn de wanden van de klierharen vrij goed doorlaatbaar. De vluchtige verbindingen diffun-



Figuur 9: Opslag van etherische olie bij Mentha-soorten:

- 1. De klierschil («oliereservoir», hierin bevindt zich het extract);*
- 2. Cuticula (laagje vet- of wasachtige stof op de buitenwand van de opperhuid);*
- 3. Opperhuid- of epidermis-cellen; [Dietrich, et al., 1978].*

deren dan zeer snel door de dunne celmembraan naar buiten. De snelheid van destillatie wordt praktisch bepaald door de dampdruk van de bestanddelen. Er kan dus volstaan worden met een zodanige verdeling dat het materiaal goed hanteerbaar is voor de toegepaste isolatietechniek [Mallingré, 1966]. Mechanische beschadigingen kunnen zelfs verlies aan etherische olie inhouden, indien de klierharen niet intact blijven. Bij stoomdestillatie wordt vaak het materiaal toch fijn gehakt om de destillatie sneller te laten verlopen door de betere verdeling in de destillatiekolf [Vos, 1990].

In het geval van superkritische extractie is niet bekend of het materiaal wel of niet voorbereid dient te worden. Het is echter aan te raden het plantmateriaal fijner te hakken. Hierdoor kan de beladingsgraad van de extractor hoger worden. De bulkdichtheid van het plantmateriaal ligt dan meestal tussen de 450 en 550 kg/m³. Men moet hierbij rekening houden met de verdeling. Te kleine deeltjes kan kanaalvorming en verstopping van het extractorbed bewerkstelligen. Volgens Gardner [1982] is het bij de extractie van hop noodzakelijk de kliercellen met het te extraheren materiaal open te breken. Hiervoor worden molens gebruikt. Een andere veel gebruikte methode is het persen van pellets van zeer grof gemalen hop, welke daarna verkruimeld worden tot een relatief grof verpoederde hop. De laatste methode kent nog een ander voordeel. De bulkdichtheid ervan is ongeveer 400 kg/m³, terwijl bij gewoon vermalen de bulkdichtheid tussen de 150 en 250 kg/m³ bedraagt. Gedurende deze processen wordt het gemalen hop afgesloten van lucht door het aanbrengen van een kooldioxide-deken.

Novak en Robey [1989] hanteren een bulkdichtheid van 220 kg/m³ voor pepermuntplanten. Volgens Quirin [1990] kan men door middel van vermalen (nog beter zou zijn het persen van pellets uit het gemalen materiaal) de bulkdichtheid vergroten tot 450 kg/m³. Deze laatste waarde zal gehanteerd worden in de berekeningen.

Een eigenschap van superkritische fluïda kan toegepast worden voor het openen van de cellen. In een nieuw ontwikkeld proces [Strauss en Urvat, 1983 en Sieber, 1987] wordt het plantmateriaal onder druk vermengd met vast of vloeibaar kooldioxide. Het kooldioxide dringt in de cellen. Na een snelle drukverlaging krijgt men een expansie van het gas, waardoor de cellen openbreken. Door de expansie van het gas worden de zaden gelijktijdig gekoeld, waardoor er geen verdamping plaatsvindt van de meest vluchtige verbindingen, zoals dat het geval is bij het gewoon malen van plantmateriaal. Verder vormt

het kooldioxide een deken over het plantmateriaal, die de aanwezige lucht verdrijft. Er zal dan geen oxidatie plaatsvinden van gevoelige componenten. Het gebruik van kooldioxide heeft tevens een sterilliserende werking.

2.3. THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAPPEN VAN HET MATERIAAL

Voor het doorrekenen van een extractieproces is het noodzakelijk thermodynamische gegevens te verzamelen over de te extraheren componenten. In dit geval zijn de componenten van biologische oorsprong. Gegevens over zulke componenten zijn in het algemeen erg schaars. Van de belangrijkste thermodynamische eigenschap, namelijk de dampspanning van de zuivere componenten, zijn wel een aantal gegevens bekend. Eigenschappen zoals de kritische temperatuur en druk van deze componenten zijn meestal niet bekend. In de eerste plaats omdat ze niet bepaald zijn en ten tweede kunnen ze vaak niet bepaald worden. De kritische temperatuur van biologische componenten ligt dus danig hoog, dat de componenten eerder zullen ontleden, dan dat de kritische temperatuur bereikt kan worden.

In figuur 10 zijn de dampspanningen van enkele typische componenten van etherische oliën als functie van de temperatuur gegeven. Op grond van deze eigenschap kunnen de componenten ingedeeld worden in een viertal groepen:

1. koolwaterstof-monoterpenen;
2. zuurstofbevattende monoterpenen en fenylpropaan-derivaten;
3. koolwaterstof-sesquiterpenen (welke een vergelijkbare dampspanning hebben als groep 2);
4. zuurstofbevattende sesquiterpenen.

Uit figuur 10 volgt duidelijk de invloed van de molmassa en de aanwezigheid van een polaire functionele groep. De monoterpenen en fenylpropaan-derivaten hebben een molmassa van rond de 150, terwijl de sesquiterpenen een molmassa hebben van ongeveer 210, waardoor hun dampspanning lager is. De functionele groep zorgt ook voor een dampspanningsverlaging, waardoor groep 2 en 3 elkaar overlappen. Het totale verschil in vluchtigheid ten opzichte van de twee uiterste ligt in de orde grootte van 10^3 .

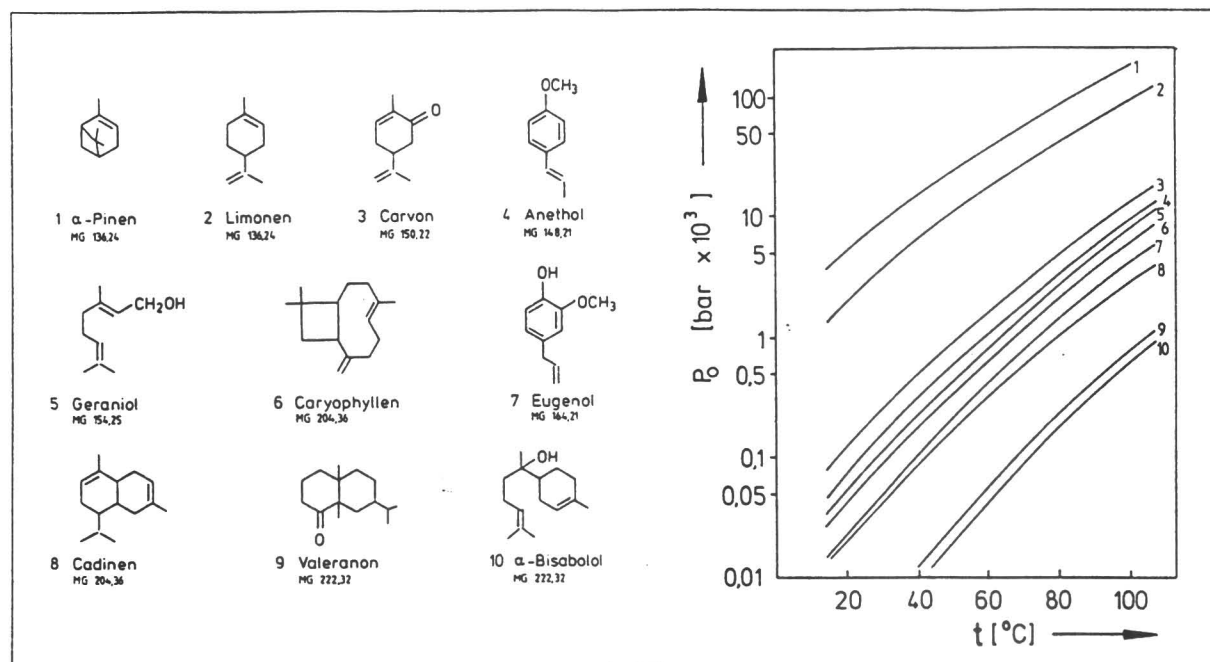
Er bestaat een verband tussen de dampdruk en de temperatuur welke afgeleid kan worden uit Clausius-Clapeyron vergelijking [Boublík et al., 1973]. Na een aantal vereenvoudigingen is door de fysicus August in 1828 de volgende vergelijking met een bepaald lineair verband afgeleid:

$$\log P^0 = A - B/T$$

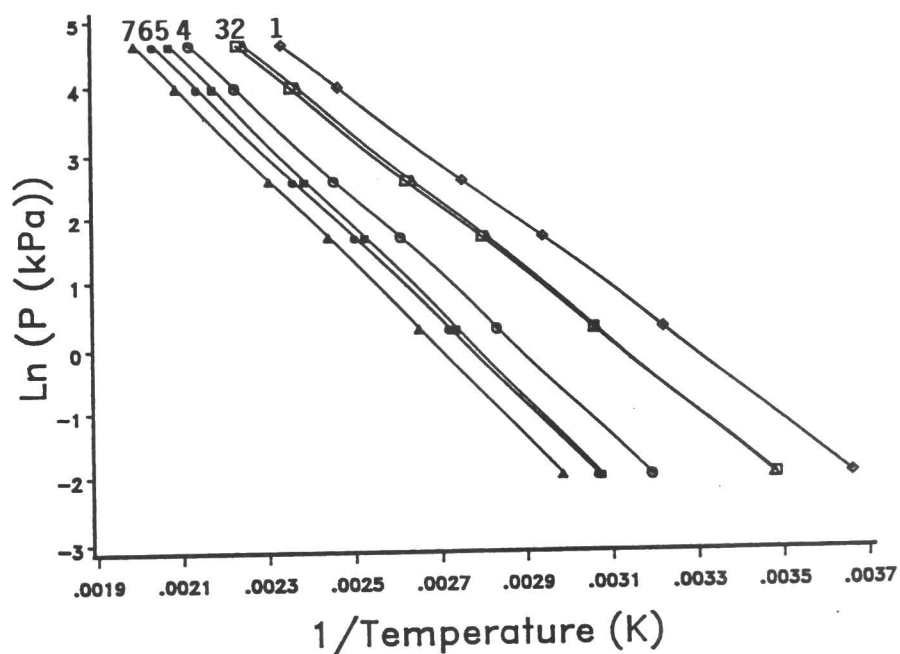
met P^0 de dampdruk van de zuivere stof;
 T de absolute temperatuur ($T/K = T/^{\circ}C + 273,15$);
 A, B constanten.

De vergelijking beschrijft het gedrag van een zuivere stof niet over het gehele temperatuurgebied goed. Het lineaire verband geldt over een bepaald temperatuurgebied. Voorbeelden worden gegeven in de figuren 11 en 12. In de loop der jaren zijn een hele serie semi-empirische vergelijkingen voorgesteld, waarbij de rechterzijde van bovenstaande vergelijking is gemodifi-

Figuur 10: Dampdrukcurven van etherische oliebestanddelen [Gerard, 1985].



Figuur 11: Dampdruk tegen temperatuur voor een aantal componenten welke voorkomen in etherische oliën; 1. α -pinene, 2. myrcene, 3. d-limonene, 4. linalool, 5. α -terpineol, 6. decanal, 7. α -citral [Temelli et al., 1987].



ceerd. Een geschikte vergelijking van dit type is gepubliceerd door Antoine [1888]. De Vergelijking van Antoine heeft de volgende vorm:

$$\log P^0 = A - B/(t+C)$$

met P^0 de dampdruk van de zuivere stof (meestal mm Hg);
 T de temperatuur (meestal in $^{\circ}\text{C}$);
 A, B, C constanten, die karakteristiek zijn voor een component.

In de literatuur wordt vaak voor een stof de constanten A , B en C gegeven en het temperatuurgebied, waarbinnen deze vergelijking het druk-temperatuur gedrag goed beschrijft. De Vergelijking van Antoine beschrijft het gedrag van de meeste stoffen goed over een grotere interval dan de andere vergelijking.

In de Vergelijking van Antoine berekent men de druk door het invullen van de temperatuur in $^{\circ}\text{C}$. De conversiefactor van K naar $^{\circ}\text{C}$ zit dan ook verwerkt in de constante C . Bij verificatie van reeksen stoffen met een normaal kookpunt tussen de 0 en 300°C blijkt dat voor de constante C de waarde 230 goed voldoet [Gildemeister en Hoffmann, 1956, Bd. 1, p. 323]. Hierdoor krijgt men weer een vergelijking met twee stofconstanten, waardoor de dampspanningslijn door middel van een tweetal meetpunten vastligt. In figuur 13 wordt dit bevestigd.

Naast bovenstaande figuren zijn nog andere dampspanningen opgezocht. De waarden van deze dampspanningen zijn getabelleerd. Tabel 3 geeft een overzicht van dampspanningen, welke gevonden zijn in het Handbook of Chemistry and Physics. In deze tabel wordt naast het normale kookpunt van een aantal componenten ook een kookpunt onder verlaagde druk gegeven. Deze druk in mm Hg wordt als superscript gegeven bij het kookpunt. In tabel 4 worden dampspanningen vermeld uit diverse literatuur referenties. Soms worden alleen kookpunten gegeven, soms de constanten van de Vergelijking van Antoine. In het laatste geval moet de temperatuur in $^{\circ}\text{C}$ ingevuld worden, zodat de druk berekend wordt in mm Hg.

Door Razdan et al. [1985] zijn de viscositeit en oppervlakte spanning van zes etherische oliën en twaalf terpenen bepaald en hieruit het verband bepaald tussen viscositeit-dichtheid en viscositeit-parachoor. Met behulp van theoretische vergelijkingen zijn enkele thermodynamische en transport-eigenschappen bepaald. Tevens worden de viscositeiten geschat van een aantal binaire mengsels van terpenen. Van de zuivere stoffen zijn in tabel 5 enkele eigenschappen gegeven.

Figuur 12: Dampdruk tegen temperatuur voor een aantal componenten [Gilde-meister en Hoffmann, 1956, Bd. I, p. 322].

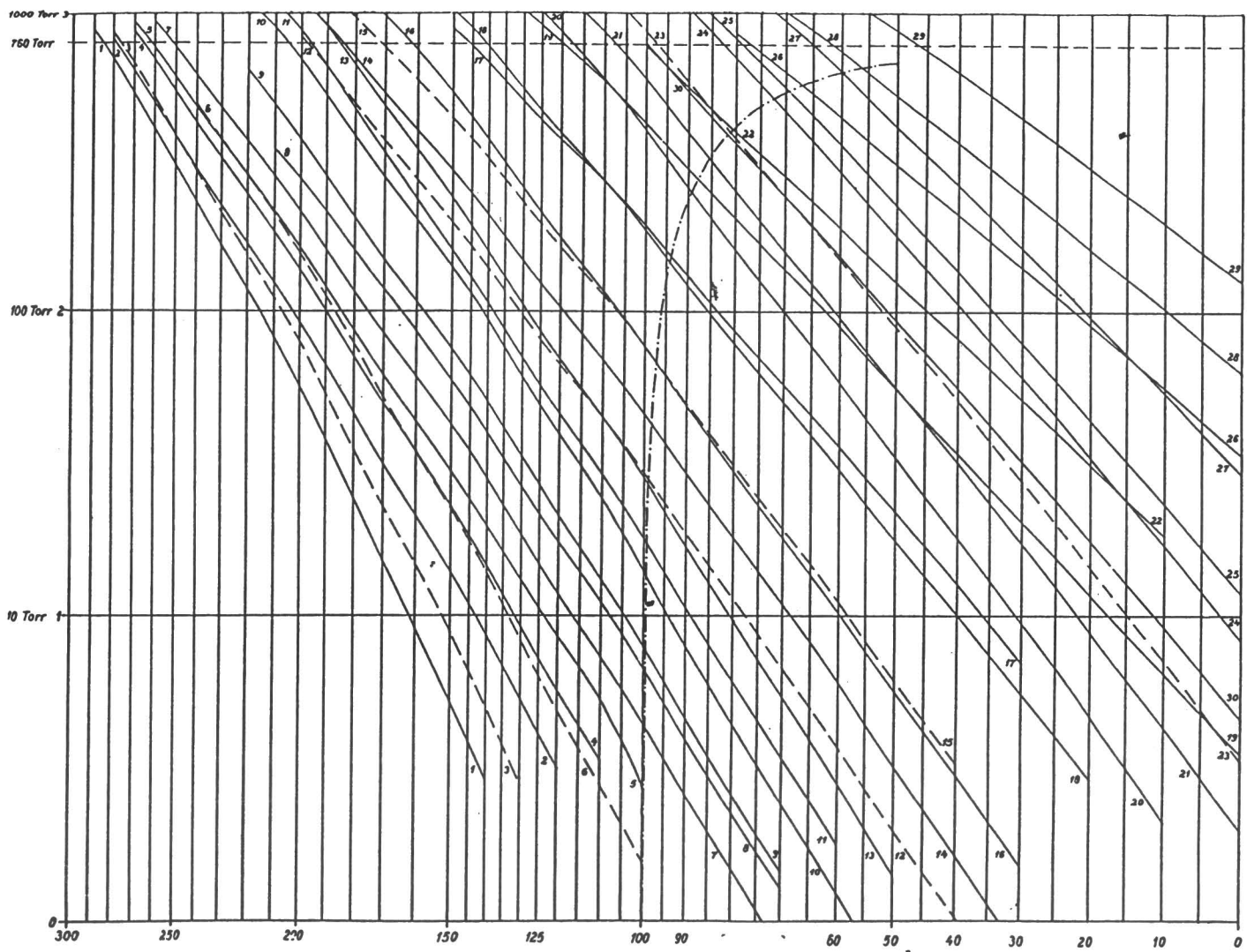


Abb. 30. Diagramm von Sättigungsdrücken $lg p$ gegen $\frac{1}{T}$

Erläuterungen zu Diagramm Abb. 30.

- 1. Vanillin, 2. β -Naphthol, 3. Resorcin, 4. Iso-Eugenöl, 5. Zimtsäuremethylester, 6. Zimtalkohol, 7. Zimtaldehyd, 8. Anethol, 9. Citral, 10. Benzylalkohol, 11. Äthylenglycol, 12. Methylbenzoat, 13. n-Valeriansäure, 14. Anilin, 15. Phenetol, 16. n-Buttersäure, 17. sym. Tetrachloräthan, 18. Propionsäure, 19. Essigsäure, 20. n-Butylalkohol, 21. Isobutylalkohol, 22. Ameisensäure, 23. n-Propylalkohol, 24. sec. Propylalkohol, 25. Äthylalkohol, 26. Tetrachlorkohlenstoff, 27. Methylalkohol, 28. Chloroform, 29. Schwefelkohlenstoff.

Figuur 13: Dampdruk tegen temperatuur voor een aantal componenten [Gilde-meister en Hoffmann, 1956, Bd. I, p. 324].

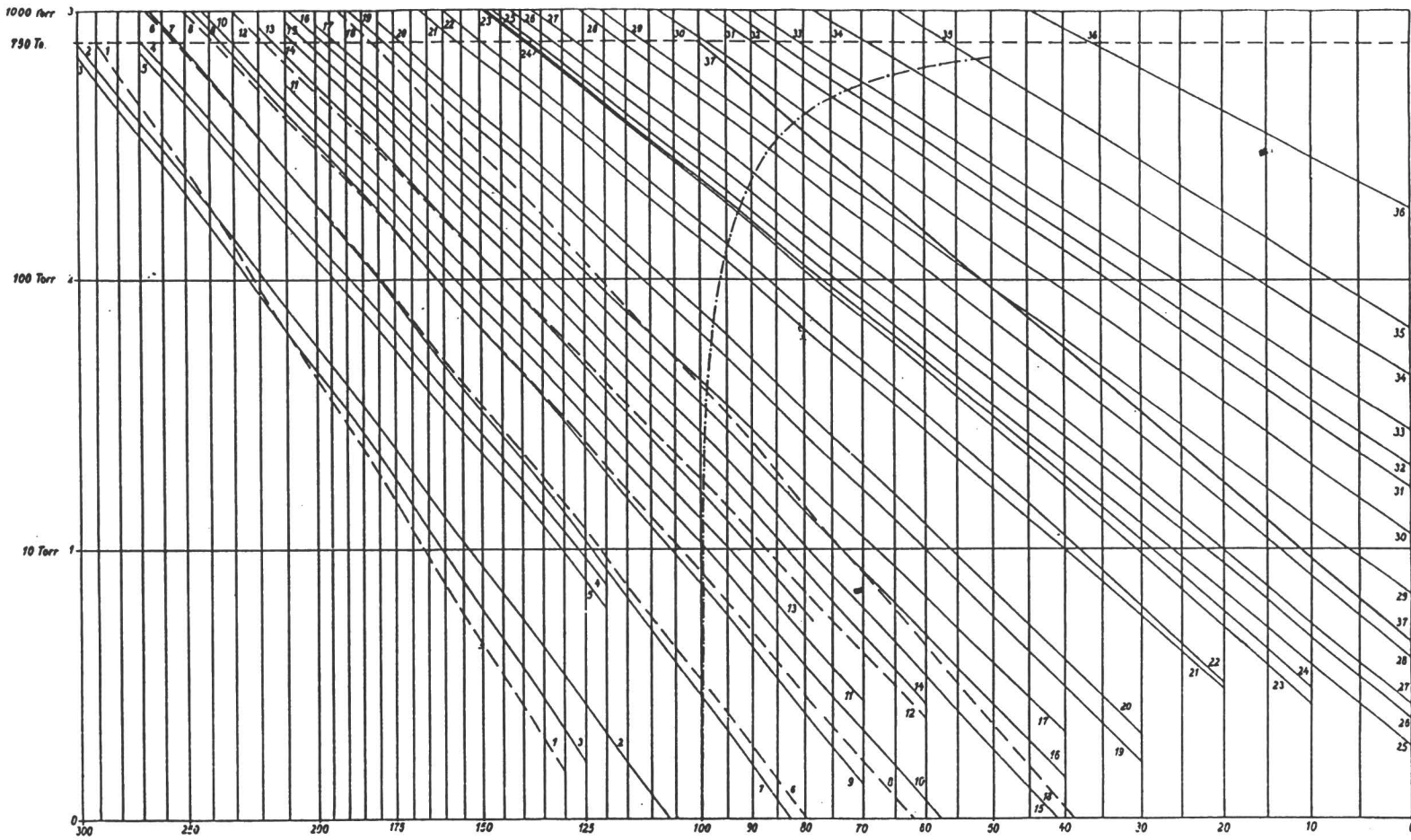


Abb. 31. Diagramm von Sättigungsdrücken $\lg p$ gegen $\frac{1}{T^{\circ}l + 230}$

Erläuterungen zu Diagramm Abb. 31.

- 1. Glyzerin, 2. Cumarin, 3. Benzophenon, 4. Zingiberen, 5. α -Cadinen, 6. Diphenyl, 7. Eugenol, 8. Chinolin, 9. Safrol, 10. Carvon, 11. Pulegon,
- 12. Naphthalin, 13. n-Dodekan, 14. Citronellal, 15. Azetophenon, 16. Salizylaldehyd, 17. Fenchon, 18. Phenol, 19. Benzaldehyd, 20. n-Dekan,
- 21. Brombenzol, 22. Nonan, 23. m-Xylol, 24. p-Xylol, 25. Äthylbenzol, 26. Chlorbenzol, 27. n-Oktan, 28. Pyridin, 29. Toluol, 30. n-Heptan,
- 31. Dipropyläther, 32. Fluorbenzol, 33. Cyclohexan, 34. n-Hexan, 35. Aceton, 36. n-Pentan, 37. Wasser.

ONTWERP

Tabel 3: Fysische constanten van een aantal componenten, die veelvuldig gevonden worden in etherische oliën [Weast en Lide, 1989].

Formule	Naam in het Engels	M.W. [g/mol]	M.P. [°C]	Kookpunt [°C]	Temperaturen in °C bij de drukken in mm Hg						
					1	10	40	100	400	760	
C ₈ H ₈ O ₃	Vanillin	152,16	...	285	170 ¹⁵						
C ₈ H ₁₈ O	3-Octanol	130,23	...	166-72							
C ₁₀ H ₁₂ O	Anethole	148,20	21,35	234,5 ^{7,63}	115 ¹²	62,6	106,0	139,3	164,2	210,5	235,3
C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Eugenol	164,20	-7,5	253,2	130,5 ¹⁰	78,4	123,0	155,8	182,2	228,3	253,5p
C ₁₀ H ₁₄	p-Cymene	134,22	-67,9	177,1	56,3 ¹⁰	17,3	57,0	87,0	110,8	153,5	177,2
C ₁₀ H ₁₄ O	dl-Carvon	150,22	...	231	85 ⁵						
	,, d resp. l		...	104 ¹¹	98 ⁹						
C ₁₀ H ₁₆	d-Limonene	136,24	-74,3	178	61 ¹²	14,0	53,8	84,3	108,3	151,4	175,0
	Myrcene		...	165-8		14,5	53,2	82,6	106,0	148,3	171,5
	α-Pinene		-55	156,2	51,4 ²⁰	-1,0	37,3	66,8	90,1	132,3	155,0
	β-Pinene		...	164	59,7 ²⁰	4,2	42,3	71,5	94,0	136,1	158,3
	Sabinene (4(10)-Thujone)		...	163-5 ^{7,58}	49 ¹³						
	α-Terpinene		...	177,2	68-70 ¹²						
	Ocimene		...	176-8d	73-4 ²¹						
	γ-Terpinene		...	183							
	Terpinolene		...	185	76 ¹⁰						
C ₁₀ H ₁₆ O	Pulegone	152,24	...	224	103 ¹⁷	58,3	94,0	121,7	143,1	189,8	221,0
	α-Citral (Geranial)		...	229	118-9 ²⁰	61,7	103,9	135,9	160,0	205,0	228,0d
	dl-Piperitone		...	232-3	113 ¹⁸						
	d-Piperitone		...	222-30	116-8 ²⁰						
	l-Piperitone		...	235	109-10 ¹⁵						
C ₁₀ H ₁₈ O	1,8-Cineole	154,24	1,5	176,4	61 ¹⁴	15,0	54,1	84,2	108,2	151,6	176,0
	Geraniol		>-15	230	121 ¹⁸	69,2	110,0	141,8	165,3	207,8	230,0
	d-Linalool		...	198-200	87-8 ¹²	40,0	79,8	109,9	133,8	175,6	198,0
	Nerol		<-15	224-5 ^{7,45}	125 ²⁵	61,7	104,0	136,1	159,8	203,5	226,0
	α-Terpineol		40-1	220	85 ²	52,8	94,3	126,0	150,1	194,3	217,5
	l-Menthone		...	209,6	96 ²⁰						
	Isomenthone		...		89-90 ¹⁵						
	dl-Neomenthol		52	211,7	103-5 ¹⁶						
	,, d resp. l		...	95 ¹²	97,6 ¹⁰						
C ₁₀ H ₂₀ O	l-Menthol	156,27	44	216,4	111 ²⁰	56,0	96,0	126,1	149,4	190,2	212,0
	dl-Neoisomenthol		14	214,5	81 ⁶						
C ₁₂ H ₂₀ O ₂	Geranyl acetate	196,30		73,5	117,9	150,0	175,2	219,8	243,3d
	Linalyl acetate			55,4	96,0	127,7	151,8	196,2	220,0d
C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Menthyl acetate	198,31	...	109 ¹⁰		57,4	100,0	132,1	156,7	202,8	227,0
C ₁₅ H ₂₄	β-Caryophyllene	204,36	...	122 ^{13,5}							
	β-Cadinene (l)		...	274	149 ²⁰						
C ₁₅ H ₂₆ O	Nerolidol	222,36	...	276	128-9 ⁶						

M.W.=Moleculair Weight; M.P.=Melting Point; d=decompose;p=polymerizes

ONTWERP

Tabel 4: Dampspanningen en dampspanningslijnen van een aantal terpenen.

Formule	Naam in het Engels	M.W. [g/mol]	M.P. [°C]	Kookpunt [°C]	Vergelijking van Antoine				Lit					
					A	B	C	Temp.range						
C ₁₀ H ₁₄	p-Cymene	134,22		177,115	7,05074	1608,909	208,721	107-178	1					
	o-Cymene			178,323	7,26610	1768,448	224,946	81-180	1					
	m-Cymene			174,936	7,12374	1644,950	212,756	78-177	1					
C ₁₀ H ₁₄ O	Menthofuran	150,22		196	95 ²⁰				3					
				205-206	80 ¹⁸	90-92 ³ (Synthetisch product)			3					
				84-86,5	5 ¹⁵				4					
				193					5					
				196	204-205,5	7 ⁵⁸	97-98	2 ²²	92-93	1 ⁹	10			
C ₁₀ H ₁₆	α-Pinene	136,24		85,5	1 ⁶	85,5-86,5	1 ⁴	78-79	1 ⁰	10				
				156,143	6,85253	1446,380	208,027	19-156	1,2					
				166,041	6,89837	1511,744	210,243	19-166	1,2					
					7,12980	1633,660	214,780	52-170	2					
					7,69101	2075,620	256,500	14-175	2					
				119,298	7,16996	1706,420	210,766	40-179	1					
				73-74	2 ¹				6					
C ₁₀ H ₁₆ O	Camphor	152,24		63	1 ⁰				7					
				207,211	6,10572	1043,585	116,391	178-232	1					
				235-7					5					
				232,5-234,7	234,7-236,2	7 ^{62,1}	116-118	2 ⁰	10					
				235	106-108	1 ⁰	109,5-110,5	1 ⁵	107-108	1 ⁰	10			
C ₁₀ H ₁₈ O	(-)-Piperitone	154,24		220-230	178-181	2 ⁰⁰	116-118,5	2 ⁰	95-97	7,5	10			
				232,5-234,7	96-97	1 ⁰	80	1,8	232-233	7 ^{68,6}	113	1 ⁸	10	
				146,768	-1,22645	860,273	-413,400	78-184	1					
				199,049	5,69274	797,553	84,584	59-199	1					
				217,680	8,14120	2479,443	253,662	84-217	1					
C ₁₀ H ₁₈ O	(+)-Isomenthone	154,24		47-47,5	0,8	212	86-87	1 ²		10				
				92	1 ⁶	67	6	79-80	7	10				
				94-95	1 ⁹	83,5-84	1 ⁰	89-90	1 ⁵	82-85	8	10		
				209-10					5					
				83-84	9-1 ⁰	75-77	2	210	210-210,25	10				
				206-207	82-83	1 ⁰	68	6	210,15	10				
				105	2 ¹	212				8				
				211,7	97,5	1 ^{7,5}	95	1 ²	211,5-211,8	7 ⁵⁵	212	107-108	2 ⁰	10
				96,6	1 ⁰					10				
				211,7	212,3	7 ⁵⁸	211,4-211,8	7 ⁵⁵		10				
				C ₁₂ H ₂₀ O ₂	Terpenyl acetate	196,30		109,160	6,44346	1377,268	143,854	38-151	1	
								127-129	1 ⁵				6	
C ₁₅ H ₂₄	d-β-Cadinene	204,36		273-275					6					
				136-138	1 ¹				6					
				254-257					6					
				103-3,5	4				8					
C ₁₅ H ₂₆ O	Viridiflorol	222,36	73-5	288					9					
				87	0,7	123-125	1 ⁰	113	8	103-1	10			
				100	0,05						3			
		74	128-134	4	116-117	2,5		10						

Lit.: 1. Boublík et al. [1973]; 2. Gmehling et al. [1980]; 3. Gildemeister en Hoffmann, Bd. 3 [1956]; 4. Eastman [1950]; 5. Malingré [1966]; 6. Hail [1963]; 7. Sutherland [1952]; 8. Keicher [1963]; 9. Temelli et al. [1987]; 10. Beilstein, waarbij de component-bandnummer combinaties als volgt zijn: Caryophyllene (B. IV.5¹¹⁸²); Isomenthone (B. III.7¹⁵¹); Menthofuran of 4,5,6,7-tetrahydro-3,5-dimethylbenzofuran (B. IV.7³⁸⁰); Menthone (B. III.7¹⁵² en III.7¹⁵⁴); Neomenthol (B. IV.7¹⁴⁹ en IV.7¹⁵⁰); Piperitone (B. III.7³²⁴ en III.7³²⁶); Viridiflorol (B. IV.6⁴²⁶).

Tabel 5: Enkele eigenschappen van zuivere terpenen [Razdan et al., 1985].

Terpenoids	Viscosity in Centipoise at 20 °C	Surface Tension dynes/Cm	Density at 20 °C (gm/CC)
α-Pinene	1.0989	20.440	0.7013
Geraniol	7.793	22.390	0.8786
Linalool	4.497	20.969	0.8618
Citronellol	7.673	26.451	0.8525
Geranyl acetate	2.030	23.941	0.7429
Linalyl acetate	2.347	25.989	0.8907
α-Terpineol	48.993	20.975	0.9323
Eugenol	7.817	30.929	1.0564
Iso-eugenol	7.476	30.813	1.0854
Eugenyl acetate	21.475	30.987	1.0573
Carvone	5.943	20.769	0.9027

Component	Temperature* °K	Pressure** atm.	Volume* cm ³ /gmol
α-Pinene	654.96	27.272	489.00
Geraniol	663.207	19.943	605.00
Linalool	630.938	23.964	554.00
Citronellol	520.185 (20)	23.204	575.00
Citronellal	656.520	22.164	575.00
Geranyl acetate	545.747 (22)	19.276	667.00
Linalyl acetate	525.56 (25)	19.483	662.00
α-Terpineol	679.821	28.096	510.50
Eugenol	699.824	30.142	497.00
Iso-eugenol	718.774	30.142	497.00
Eugenyl acetate	745.195 (752)	23.364	614.00
Carvone	733.24	30.533	458.00

* Lydersen's method (8)
 ** Riedel Method (9)

The figures in paranthesis indicate pressure in mm H_g.

Component	Molar liquid* Heat capacity at 20° C Cal/gmol °K	Vapor** pressure atm.	Enthalpy*** of vaporization at normal B.P. Cal/gmol.	Thermal**** conductivity at 20° C Cal/cm.s. °K
α-Pinene	47.60	14.400*	8701.303	184.82 × 10 ⁻⁶
Geraniol	86.44	7.433*	11966.202	342.076 × 10 ⁻⁶
Linalool	75.76	14.775*	11531.00	259.80 × 10 ⁻⁶
Citronellol	78.60	15.645**	-	-
Citronellal	80.56	10.257*	10347.173	332.172 × 10 ⁻⁶
Geranyl acetate	91.78	8.903**	-	-
Linalyl acetate	85.28	12.589**	-	-
α-Terpineol	63.00	8.797*	11737.149	305.346 × 10 ⁻⁶
Eugenol	68.83	5.522*	14294.329	197.769 × 10 ⁻⁶
Iso-eugenol	70.27	4.006*	14681.396	208.931 × 10 ⁻⁶
Eugenyl acetate	81.43	2.600*	-	-
Carvone	55.05	5.908*	10719.929	233.265 × 10 ⁻⁶

* at 600 K
 ** at 500 K
 * Chueh-Swanson Group Contribution Method (10, 11)
 ** Riedel Vapor-Pressure Correlation (8)
 *** Chen's Equation (12)
 **** Robbins and Kingrea Method (13)

2.4. KEUZE VAN HET OPLOSMIDDEL

Als oplosmiddel komen in aanmerking alle stoffen die onder omgevingsomstandigheden gasvormig of vloeibaar zijn. Dit kunnen zowel anorganische als organische stoffen zijn, die in zuivere of in gemengde vorm gebruikt kunnen worden. De kritische temperatuur van de meestal toepaste stoffen als een superkritisch fluid loopt van -147,0°C voor stikstof (onder andere gebruikt bij *enhanced-oil-recovery*) tot 374,4°C voor water (onder andere gebruikt in reactieve scheidingen zoals de ontleding (*liquifaction*) van steenkool en het reinigen van organische afvalwaterstromen). Binnen deze grenzen is een uitgebreid scala van mogelijkheden, waarbij de oplosmiddelen kunnen variëren in grootte, polariteit en kritische temperatuur. Een uitgebreide lijst is te vinden in Straver [1986, pp. 92-95]. Vele van deze stoffen zijn goedkoop en in voldoende mate verkrijgbaar.

De keuze van een extractiemiddel wordt in het algemeen bepaald door de thermische stabiliteit van het te extraheren materiaal. Men bepaalt eerst de hoogst toelaatbare temperatuur, waarbij een extractie nog kan plaatsvinden zodat de thermische ontleding van de waardevolle componenten minimaal is. Het oplosmiddel(-mengsel) dient nu bij voorkeur gekozen te worden dat de kritische temperatuur ervan beneden, maar zo dicht mogelijk ligt bij deze maximaal toegestane temperatuur [De Swaan Arons en Straver, 1989]. Een te lage temperatuur is minder interessant voor extractie, omdat dan meestal de extractietijd toeneemt.

In het vorige hoofdstuk is al opgemerkt, dat het nadeel van stoomdestillatie de thermische degradatie van waardevolle componenten is. Stoomdestillatie wordt bij voorkeur uitgevoerd bij temperaturen boven de 100°C. Er zal dus gekozen moeten worden voor een oplosmiddel, waarvan de kritische temperatuur lager is dan 100°C. Verder speelt de polariteit en het karakter van het oplosmiddel een rol (*Like Dissolves Like*). Hierbij hebben de gasen met een typisch lipofiel karakter de voorkeur [Quirin et al., 1987]. Een aantal mogelijke stoffen staan vermeld in tabel 6.

Tabel 6: Fysisch-chemische gegevens van enkele gasen.

Gas	Kritische gegevens			Kookpunt bij 1 bar [°C]
	Temperatuur [°C]	Druk [bar]	Dichtheid [g/cm ³]	
Etheen	9,9	50,5	0,20	-103,7
Xenon	16,6	59,6	1,11	
Trifluormethaan	25,9	46,9	0,52	- 82,2
Chloortrifluormethaan	28,8	39	0,58	- 81,4
Kooldioxide	31,0	72,9	0,47	- 78,5 (Subl.)
Ethaan	32,2	48,2	0,20	- 88,6
Distikstofmonoöxide	36,5	71,7	0,46	- 88,5
Zwavelhexafluoride	45,6	37,7	0,73	- 63,8 (Subl.)
Propeen	91,9	45,4	0,22	- 47,4
Propaan	96,8	42,4	0,22	- 47,1

Andere belangrijke eisen waar een superkritisch extractiemiddel verder aan moet voldoen in de voedings- en genotsmiddelen-industrie zijn [Hubert en Vitzthum, 1978]:

1. hoge graad van zuiverheid;
2. chemisch stabiel;
3. chemisch inert met zowel de te extraheren componenten als met het extractiemateriaal en met eventuele verontreinigingen;
4. een laag kookpunt, zodat het extractiemiddel makkelijk te verwijderen is uit extract en residu;
5. niet toxisch of milieu-belastend;
6. niet carcenogeen.

Zo'n jaar of tien-vijftien geleden waren alle in tabel 6 genoemde stoffen (en eventueel zelfs andere stoffen met een kritische druk <100°C) mogelijk voor superkritische extractie van natuurlijke producten [Zosel, 1978]. Echter kooldioxide kreeg de voorkeur ondanks de in veel gevallen slechtere oplosbaarheid van veel componenten ten opzichte van onder andere zuivere koolwaterstoffen. De voordelen van het gebruik van kooldioxide zijn naast de al eerder genoemde voordelen van superkritische extractie:

1. het gas is geur-, smaak- en kleurloos en het is niet-brandbaar;
2. het is goedkoop (prijs is niet sterk afhankelijk van de prijzen in de petrochemische industrie) en makkelijk verkrijgbaar; de zuiverheid van deze kooldioxide ligt tussen de 99,7 tot 99,95% (levensmiddelkwaliteit: 99,94%) [Winter, 1980];

3. kooldioxide is niet-toxisch en niet-carcinogeen;
4. kooldioxide wordt in vele voedingsmiddelen gevonden of toegepast (een GRAS-component), zoals in limonades, bier, wijn en brood; Kooldioxide zal dus door het publiek snel geaccepteerd worden; (GRAS = Generally Recognized As Safe: een lijst van verbindingen in de U.S.A., die zijn toegestaan in de voedingsmiddelen);
5. het is chemisch inert met de meeste componenten, die geëxtraheerd worden; kooldioxide ontleed bij temperaturen boven de 900K pas in zijn bouwstenen (koolmonoxide en zuurstof);
6. met een kritisch temperatuur van 31°C kan de extractie plaatsvinden bij relatief lage temperaturen;
7. het is een selectief oplosmiddel, bijvoorbeeld: Bij de extractie van natte, groene koffiebonen met vochtig kooldioxide wordt de cafeïne selectief uit de koffiebonen verwijderd;
8. kooldioxide werkt bacteriostatisch (= groei van bacteriën remmend); kooldioxide wordt al zeer lang gebruikt voor conservering van levensmiddelen;
9. niet corrosief voor roestvrijstaal en plastics.

In het geval van hop, welke geëxtraheerd is met kooldioxide, schijnt het extract erg stabiel te zijn. Bij het opslaan van het extract in een blik blijkt na vijf jaar, dat geen degradatie van de organoleptische eigenschappen van het extract heeft plaatgevonden. Het ruikt nog net zo fris als de hop voordat het geëxtraheerd wordt. Verder is het gehalte aan anorganische stoffen in het extract erg laag [Vollbrecht, 1988].

Een nadeel van kooldioxide kan zijn dat een concentratie van >1 vol-% van het gas in de atmosfeer een versnelde ademhaling geeft [Van Noorle Jansen, 1986]. De MAC-waarde van kooldioxide is dan ook gesteld op 5000 ppm ofwel 0,5 vol-%.

Echter het belangrijkste argument om in dit verslag kooldioxide te gaan gebruiken ligt gevat in de overheidsreglementen voor toepassing van superkritische extractiemiddelen in de farmaceutische, voedings- en genotsmiddelen industrie. Onder andere de Fremdstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft; de Food and Drug Administration (FDA), U.S.A.; de EC Codex Committee en de FAO/WHO, Geneve staan alleen het gebruik van kooldioxide toe. Dit besluit is door bijna alle landen ter wereld overgenomen. Waarschijnlijk alleen bij steekhoudende argumenten kan men hierin verandering aanbrengen.

De oplosbaarheid van superkritisch kooldioxide is in veel gevallen slecht en kan verhoogd worden door het toevoegen van een polair co-solvent. Zo'n toegevoegde component wordt een entrainer genoemd. Een entrainer is een stof, die een vluchtigheid heeft, welke tussen de vluchtigheid van de te extraheren component(en) en het superkritische fluïd in ligt. Als entrainer komen stoffen in aanmerking zoals aceton, methanol en ethanol.

Het doel van een entrainer is eigenlijk het verlagen van de kosten door het vergroten van de oplosbaarheid door het verschuiven van de polariteitsbalans [Walsh et al., 1987] en het bevorderen van de penetratie van kooldioxide in het plantmateriaal. Een co-solvent verschuift namelijk het evenwicht in het mengsel en het kritische punt van het extractiemiddel. Het gebruik van een entrainer kent een aantal bezwaren:

1. het systeem is thermodynamisch gezien moeilijker te beschrijven;
2. het moet een veilig (en dus goedgekeurd) middel zijn;
3. je komt weer terug op een beginprobleem: hoe verwijder je de entrainer.

Het gebruik van een entrainer zal dus buiten beschouwing gelaten worden. Verder zal ook het gebruik van een mengsel, zoals kooldioxide met een koolwaterstof om de oplosbaarheid van apolaire componenten te verbeteren [Matos en De Azevedo, 1989], buiten beschouwing gelaten worden.

2.5. THERMODYNAMISCH- EN TRANSPORT-MODEL

De procescondities moeten zodanig gekozen worden dat een optimale benutting verkregen wordt, waarvan de overall-kosten minimaal zijn. Een goede kwantitatieve beschrijving van de fase-evenwichten is dan noodzakelijk. De thermodynamica levert ons veel modellen op voor het beschrijven van de fase-evenwichten. Echter onder superkritische condities vertonen mengsels een sterk niet-ideaal karakter. Dit heeft geleid tot vaak ingewikkelde modellen of modellen die toegespitst zijn op een bepaald systeem (zie bijvoorbeeld review van Brignole [1986]).

In het algemeen bestaat een model uit een toestandsvergelijking, waarmee zowel de vloeistoffase als de gasfase beschreven kan worden. Verder kan men de fase-evenwichten gas-vloeistof, vloeistof-vloeistof en gas-vloeistof-vloeistof ermee beschrijven. Daarnaast kunnen er vergelijkingen uit de toestandsvergelijking afgeleid worden, waarmee men de bijbehorende dichtheden, enthalpieën en entropieën kan berekenen (zie onder andere Straver [1990b]). Deze grootheden zijn normaal gesproken moeilijk experimenteel te bepalen.

Het gebruik van een toestandsvergelijking voor de beschrijving van een vaste stof en vaste stof/vloeistof of gas-evenwichten is niet mogelijk. Voor deze beschrijving zijn andere modellen ontwikkeld, zoals het gegeven model in figuur 4.

Het beschrijven van unaire en binaire systemen met behulp van een toestandsvergelijking is in het algemeen (ook nabij het kritische punt) goed. Echter de problemen worden groter naarmate het aantal componenten toeneemt. Zo kan het aantal componenten in een etherische olie twintig zijn, maar evengoed meer dan honderd. Het aantal mengregels en vooral de interactieparameters worden dusdanig groot dat het een complex geheel wordt en de nauwkeurigheid afneemt. Een andere mogelijkheid is het karakteriseren van een ingewikkeld mengsel door een aantal sleutelcomponenten. Men probeert dan door het meten van het fasgedrag van deze sleutelcomponenten het fasegedrag van een ingewikkeld mengsel te beschrijven. Het mengsel dient dan vastgelegd te worden in een aantal karakteristieke componenten. Een voorbeeld van zo'n toepassing wordt gegeven door Straver [1989]. Het systeem superkritische fluïd en plantmateriaal wordt dan behandeld als een quasi-binair systeem. Het extract wordt op grond van zijn homogeniteit als één component behandeld, terwijl de plantmatrix volledig onmengbaar is met het superkritische fluïd.

Voor etherische oliën is dit nog niet gebeurd. Het volledig beschrijven van het fasegedrag is dus erg moeilijk. Daarbij komt nog het probleem dat het beschrijven van het fasengedrag niets zegt over hoe de componenten gebonden zitten in de plantmatrix. Indien deze binding "stevig" is, wordt vaak de extractietijd bepaald door de snelheid om deze verbindingen (meestal fysische bindingen) te verbreken. Wel zijn er enkele oplosbaarheidsgegevens bekend van etherische oliën en van enkele zuiver componenten. Hieruit zullen oplosbaarheidsgegevens voor muntolie geschat moeten worden. Het gebruikte model hiervoor zal behandeld worden in hoofdstuk 3. Hiermee kan de benodigde hoeveelheid extractiemiddel en extractietijd berekend worden.

Voor het extractiemiddel zal uitgegaan worden van een andere methode. Gezien de lage oplosbaarheden van etherische oliën in kooldioxide kan het proces benaderd worden door berekeningen uit te voeren met zuiver kooldioxide [Eggers en Tiersch, 1980]. Men kan dus in eerste benadering gebruik maken van de thermodynamische diagrammen en tabellen (H-S, H-P en T-S) van zuiver kooldioxide. Op deze manier is een eerste uitspraak te maken over de vereiste energie en de onvermijdelijke exergieverliezen.

Bij massatransport van componenten uit plantmateriaal kan men een viertal stappen onderscheiden [Marentis, 1987]:

1. diffusie van oplosmiddel in het plantmateriaal;
2. het oplossen van de componenten;
3. diffusie van de oplossing naar de bulk;
4. transport van de oplossing en de bulk uit de extractiezone.

In een superkritische extractie heeft men te maken met een hoge verhouding van oplosmiddel/voeding, hoge snelheden bij het oppervlak en een lage viscositeit. De snelheidsbepalende stap zal in het algemeen de diffusie snelheid zijn van het oplosmiddel en de te extraheren componenten in het plantmateriaal naar de bulk van de vloeistof. Aldus kan men de snelheid van massatransport verhogen door een toenemende diffusie van het oplosmiddel, verkleinen van de diffusie-afstanden of het elimineren van diffusie-barrières.

In het geval van plantmateriaal bepaald de vochtigheid ervan de snelheid van massatransport. De extractiesnelheid van droog plantmateriaal is laag. Verhogen van de vochtigheid verhoogd tevens de snelheid van massatransport, terwijl bij te hoge vochtigheid de snelheid van massatransport weer afneemt. Er zal dus gezocht moeten worden naar een optimale vochtigheid.

Verder wordt de extractietijd bepaald door de temperatuur van het extractie-medium. Uit metingen van Hubert en Vitzthum [1978] blijkt dat de diffusie van vluchtige verbindingen $2\frac{1}{2}$ maal zo snel gaat in superkritische kooldioxide als in vloeibare kooldioxide. De invloed van de temperatuur is echter ook druk afhankelijk.

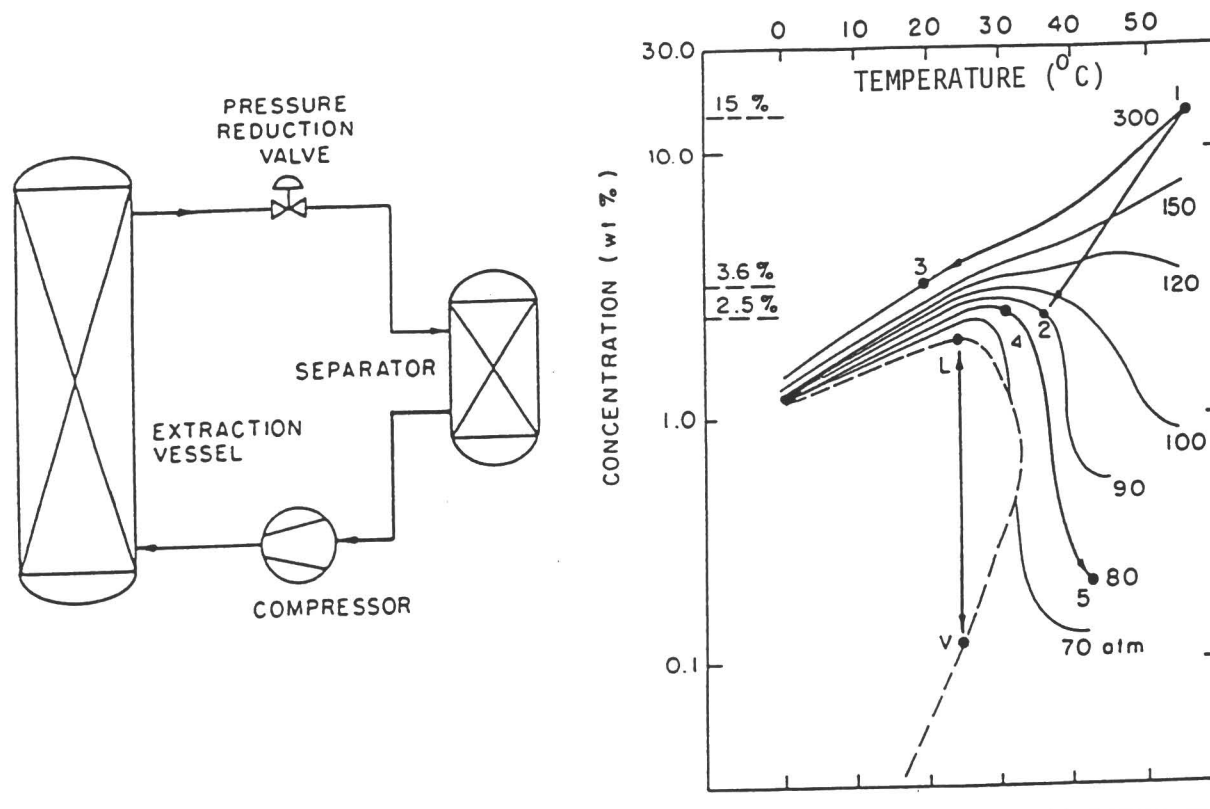
In hoofdstuk 4 zal het massatransport in superkritische extractie-processen verder worden uitgewerkt.

2.6. HET PROCESONTWERP

In deze paragraaf zullen de mogelijke procescondities in het algemeen behandeld worden. Uit de conclusies van de verschillende mogelijkheden worden een aantal processen doorgerekend in hoofdstuk 5. De economische evaluatie zal plaatsvinden in hoofdstuk 6.

Het principe van een superkritische extractie is, dat men een extractie uitvoert met een verdichte vloeistof. Terugwinning van de geëxtraheerde componenten vindt plaats door de druk en/of temperatuur zodanig te veranderen dat het extractiemedium zeer ijl wordt, waardoor de oplosbaarheid van de componenten sterk afneemt. De componenten zullen dan in een afscheider neerslaan. Het "schone" extractiemiddel wordt weer teruggevoerd naar de extractor. Dit proces kan met een eenvoudig schema beschreven worden (Figuur 14a).

Figuur 14: Mogelijke superkritische extractie processen; (a) een eenvoudig schema voor de extractie en afscheiding; (b) isobaren in een T-x diagram voor naftaleen in kooldioxide [McHugh en Krukonis, 1986, p.98].



Uit figuur 14a volgt dat er een drietal belangrijke onderdelen zijn te onderscheiden in een superkritische extractie:

1. de procescondities in de extractor;
2. de procescondities in de afscheider;
3. de methode om de procescondities van beide voornoemde onderdelen te wijzigen.

De procescondities worden voornamelijk bepaald door de methode om deze te wijzigen. Hiervoor zijn een groot aantal mogelijkheden. Uitgaande van figuur 14b zijn een aantal mogelijke versies te geven:

1. een adiabatische expansie (1→2), waarbij haast een tienvoudige verkleining in de oplosbaarheid wordt gerealiseerd;
2. een isobare koeling (1→3) met een vergelijkbaar effect, waarbij gewezen moet worden op de problemen van warmte overdracht in een "kristallisator";
3. een isobaar, bijna isotherm proces (4→5), met een vergelijkbaar effect op een lager oplosbaarheidsniveau;
4. het verdampen van het extractiemiddel (L→V).

De twee belangrijke procesparameters, die de dichtheid en aldus de oplosbaarheid bepalen, zijn de temperatuur en de druk. De gehanteerde temperatuur ligt enerzijds vast door de thermische stabiliteit van de componenten en anderzijds door de oplosbaarheid. Een te lage temperatuur is namelijk niet interessant door de geringe oplosbaarheid van de componenten in het extractiemedium. De werkdruk wordt vaak door economische motieven bepaald, zoals procesoptimalisatie, investeringskosten en productiekosten. In het geval van extractie van etherische oliën met kooldioxide moet door de geringe oplosbaarheid van een aantal componenten de druk in de extractor 80 tot 300 bar zijn. Echter vanwege de selectiviteit adviseren Quirin et al. [1987] geen grotere drukken te nemen dan 150 bar. De oplosbaarheid wordt dan tussen de 1 en de 5 massa-% ingesteld, waardoor de extractietijd wel toeneemt.

In de praktijk worden een tweetal extractie-processen toegepast. Bij de eerste toepassingen van superkritische extractie voor reuk- en smaakstoffen werd gebruik gemaakt van vloeibaar kooldioxide. Echter in de laatste jaren wordt meer gepubliceerd over het gebruik van gasvormig kooldioxide onder verhoogde druk in de extractiestap. Voor beide mogelijkheden zijn argumenten aan te voeren.

De fabrikanten van superkritische extractie-apparatuur hebben hier hun eigen mening over. Vollbrecht [1982] van SKW Trostberg AG heeft gekozen voor superkritische extractie om de volgende redenen:

1. de apparatuur is geschikt voor hoge drukken en dus ook voor subkritische extractie;
2. er kan een breder gebied van extraheerbaar materiaal bestreken worden;
3. fractionering van het extract lijkt makkelijker door stapsgewijze verandering van temperatuur en druk;
4. de productiekosten van een sub- en superkritisch proces zijn vergelijkbaar;
5. de apparatuur kan 10-15% kleiner zijn;
6. de opbrengst is hoger: 95% bij superkritisch kooldioxide tegen 89% bij de subkritische extractie plant van Pfizer Inc. [Parkinson en Johnson, 1989];
7. de specifieke doorzet kan hoger zijn [Vollbrecht, 1988].

Echter James Boersma van Pfizer Inc., die hop subkritisch extraheert, meent dat de kapitaalkosten van een subkritische extractor lager zijn, en het

extract veel zuiverder is, dan het extract verkregen door middel van superkritische extractie [Parkinson en Johnson, 1989]. Boersma concludeert verder dat kooldioxide selectiever is dan hexaan en dat ze geen zorgen behoeven te maken over rest solvent in extract en residu.

Bovenstaande redenering gaat voornamelijk op voor de extractie van hop. Bij de extractie van hop is vooral de opbrengst van α -zuur de graadmeter voor de kwaliteit van het hop. α -Zuur wordt door superkritische kooldioxide beter geëxtraheerd, terwijl met vloeibaar kooldioxide niet deze goede kwaliteit kan produceren op grond van economische condities [Vollbrecht, 1988]. Etherische oliën zijn in het algemeen beter oplosbaar. In dit verslag zal dus ingegaan worden op beide mogelijke processen. In dit ontwerp zal niet ingegaan worden op een twee-staps extractie met respectievelijk vloeibaar kooldioxide en superkritische kooldioxide, zoals voorgesteld is in een octrooi van Behr et al. [1984] voor de extractie van etherische oliën.

Een andere keuze die nog gemaakt dient te worden is het ontwerpen van een batch- of een continu-proces. In de literatuur worden een aantal voorstellen gedaan voor het continu bedrijven van een extractie onder hoge druk van vaste stoffen (bijvoorbeeld door Stahl en Stadler [1984] en Eggers et al. [1986]). De voorgestelde methoden zijn nog niet verder uitgewerkt tot een commerciële bruikbare doseerunit [Zobel, 1990], terwijl Lenhard [1990] zelfs eraan twijfelt of er ooit een goede doseerunit ontwikkeld kan worden. Volgens Van Duursen [1985] moet men in een systeem geen verfijningen stoppen welke toch niet ingevuld kunnen worden, omdat de kennis of informatie voorlopig ontbreekt en waardoor men op het laatst door de bomen het bos niet meer ziet. Gezien het feit dat tot nu toe nog geen goede doseerinrichting bestaat om vaste stoffen te introduceren in een superkritische extractiekolom, wordt gekozen voor een batch-proces.

De oplosbaarheid van diverse componenten in kooldioxide is onder ander afhankelijk van de polariteit van de te extraheren component. De aanwezigheid van een polaire functionele substituent reduceert in het algemeen de oplosbaarheid van de component in kooldioxide. Deze selectiviteit maakt het mogelijk het extract gefractioneerd af te scheiden door het variëren van druk en temperatuur in de extractor en/of afscheider. Op deze mogelijkheid zal in dit ontwerp niet ingegaan worden. Er wordt dus uitgegaan van de productie van één bepaald product.

2.7. EXPERIMENTELE VERIFICATIE

De stappen 4 en 6 in figuur 8 bepalen het succes van een superkritisch extractieproces. Echter zonder de stappen 3 en 5 kan optimalisatie alleen plaatsvinden na stap 7. Bij dit ontwerp worden de stappen 3 en 5 zoveel mogelijk benaderd, indien geen directe gegevens beschikbaar zijn. Daarom valt stap 7, zoals meestal in een ontwerp, buiten beschouwing. Het uiteindelijke doel is namelijk om een eerste aanzet te geven of een superkritisch extractieproces voor de winning van muntolie uit muntplanten economisch verantwoord is. In een vervolgonderzoek zullen experimenten uitgevoerd moeten worden om te kunnen bepalen of de gebruikte aannames verantwoord waren.

Echter in dit verslag zal kort ingegaan worden op de mogelijke stappen in het vervolgonderzoek. Lenhard [1990] raadt namelijk aan om altijd een aantal proeven te doen voordat men met een ontwerp begint. Hoewel Lenhard [1990] een ruime ervaring heeft op het gebied van superkritische extractie van natuurproducten (ongeveer 100 totaal verschillende producten onderzocht), kunnen deze tests verrassende verschillen vertonen met de eerst gemaakte aannames. Zo vertoont de extractie van cholesterol uit eigeel en uit botervet een opbrengst verschil in de belading van kooldioxide met een factor 5 bij gelijke druk en temperatuur condities [Lenhard, 1990].

Het vervolgonderzoek kan zich in eerste instantie beperken tot een aantal eenvoudige tests, de zogenaamde *screening tests*. Hierbij moet dan in eerste instantie gekeken worden naar:

1. invloed van voorbereiden plantmateriaal;
2. extractiecondities:
druk - temperatuur - solvent/voeding verhouding - diffusie;
3. condities voor de afscheider:
druk - temperatuur.

Dit vereist in eerste instantie een redelijk aantal metingen. Om de tijd voor deze metingen te verkleinen is door Fisher [1989] een computer gestuurde screening systeem ontwikkeld. Het software pakket stuurt hierbij automatisch een extractie-systeem aan en optimaliseert de extractie-condities. Later zullen de testen moeten worden voorgezet in een kleine extractie-plant met een extractor van 10-20 liter (de zogenaamde *Bench-Scale unit*). Gegevens uit deze metingen kunnen dan gebruikt worden voor het verder opschalen van de extractie-unit. Er dient dan gekeken te worden naar:

1. extractiecondities:
druk - temperatuur - solvent/voeding verhouding - diffusie - recycle effecten - extractor grootte - configuratie - proces-mode (sub/superkritisch - natte/droge CO₂);
3. condities voor de afscheider:
druk - temperatuur - gefractioneerde scheiding - scheiding door middel van een adsorbent of in een kolom.

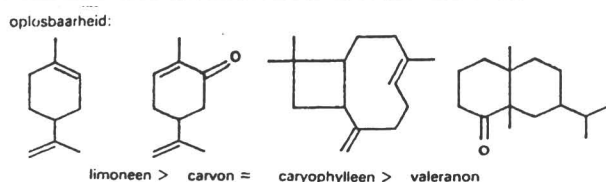
De hieruit komende resultaten kunnen dan gebruikt worden voor het ontwerpen van een pilot-plant. In de pilot-plant worden de opschaalparameters geverifieerd. De belangrijkste parameters zijn dan de optimale grootte van de extractor, het effect van de voorbereiding plantmateriaal, de mechanische ontwerp problemen, zoals voortgezette extractie in pijpen, warmtewisselaars en afsluiters en het schoonhouden van de extractieplant.

Na deze testen kan men al dan niet besluiten tot het bouwen van een commerciële installatie. Als het resultaat volgens dit ontwerp in eerste instantie negatief uitvalt, is het maken van testruns aan te raden, aangezien het eindproduct van hoger kwaliteit is. Het kan zijn dat de markt uiteindelijk bepaald of het product gewenst is. Het zijn niet altijd de economische redenen die bepalen of het proces commercieel toegepast kan worden.

3. OPLOSBAARHEIDSGEGEVENS VAN TERPENEN EN THERMODYNAMISCHE BESCHRIJVING VAN KOOLDIOXIDE

3.1. INLEIDING

De oplosbaarheid van etherische oliën in superkritisch kooldioxide bij een bepaalde temperatuur wordt voornamelijk bepaald door de molmassa, de vluchtigheid en de polariteit van de afzonderlijke componenten. Zo heeft een sesquiterpeen met een polaire keton-groep een lager oplosbaarheid, dan een overeenkomstige, ongesubstitueerde sesquiterpeen. De oplosbaarheid van de sesquiterpeen komt weer overeen met de oplosbaarheid van een monoterpeen met een ketongroep, terwijl een ongesubstitueerde monoterpeen nog beter oplosbaar is in kooldioxide (Figuur 15).

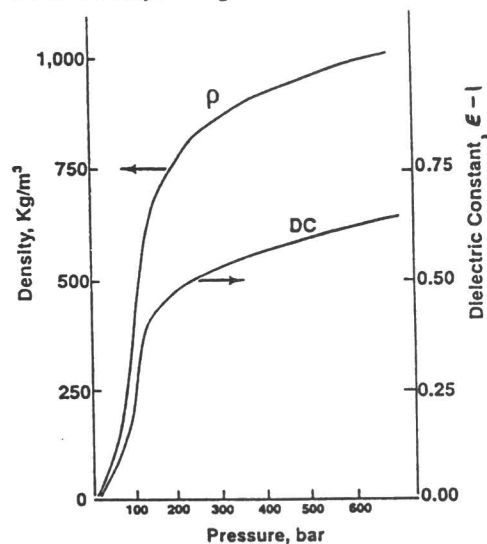


Figuur 15: De invloed van de molmassa en polariteit van mono- en sesquiterpenen op de oplosbaarheid in kooldioxide [Stahl et al., 1987].

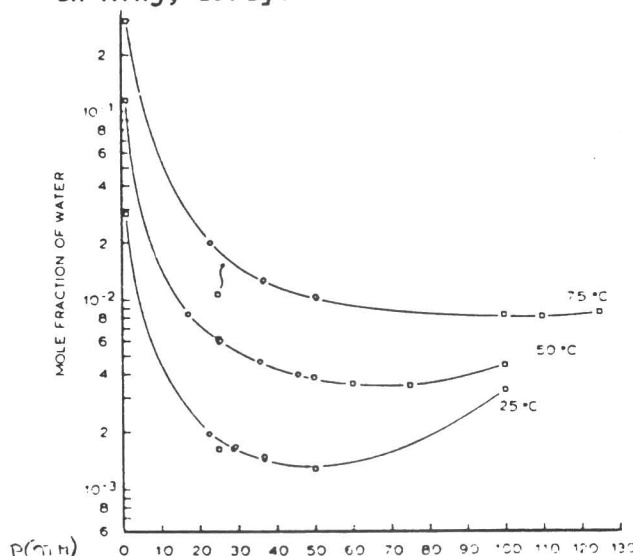
In het algemeen geldt dat voor vloeibaar kooldioxide nabij het kritisch punt de dichtheid snel daalt bij verlaging van de temperatuur. Oplosbaarheid zal dus sterk temperatuur afhankelijk zijn. Boven de kritische temperatuur is de dichtheid zowel afhankelijk van de druk als de temperatuur. Hierbij neemt de dichtheid toe bij verhoging van de druk en neemt af bij temperatuurtoename. Uit de oplosbaarheidsmetingen van Francis [1954] kan geconcludeerd worden dat vloeibaar kooldioxide een erg apolair oplosmiddel is, waarvan de polariteit vergelijkbaar is met die van hexaan of pentaan. Hierdoor is kooldioxide in het algemeen goed mengbaar met componenten met een molmassa tot 400. De oplosbaarheid zal echter afnemen met toenemende molmassa van de te extraheren componenten. In een homologe reeks neemt de oplosbaarheid in de regel lineair af met oplopend koolstofgetal. Uit het vervolgonderzoek van Schultz en Randall [1970] bleek er een lineair verband te bestaan tussen de 'log' van de verdelingscoëfficiënt van aroma-componenten over water en vloeibaar kooldioxide als functie van het koolstofgetal binnen een homologe reeks.

Onder superkritische omstandigheden neemt de dichtheid en de diëlectrische constante van kooldioxide toe met toenemende druk [Hubert en Vitzthum, 1978]. De diëlectrische constante is een maat voor de polariteit van kooldioxide. Dus door verandering van de druk kan de polariteit van kooldioxide gestuurd worden. Op die manier kan de selectiviteit van het extractiemiddel mede beïnvloed worden op basis van de polariteit van de componenten. Uit figuur 16 volgt dat de grootste verandering in dichtheid en diëlectrische constante bij 50°C plaatsvindt tussen de 70 en 150 bar. Beide grootheden nemen bij drukken van rond de 300 bar nog maar weinig toe. De diëlectrische constante neemt af bij toenemende temperatuur zowel langs de isobaar als de isochoor [Franck, 1984].

Figuur 16: Dichtheid en diëlectrische constante van kooldioxide als functie van de druk bij 50°C [Hubert en Vitzthum, 1978]



Figuur 17: Molfractie van water in kooldioxide als functie van de druk bij een drietal temperaturen [Coan en King, 1971].



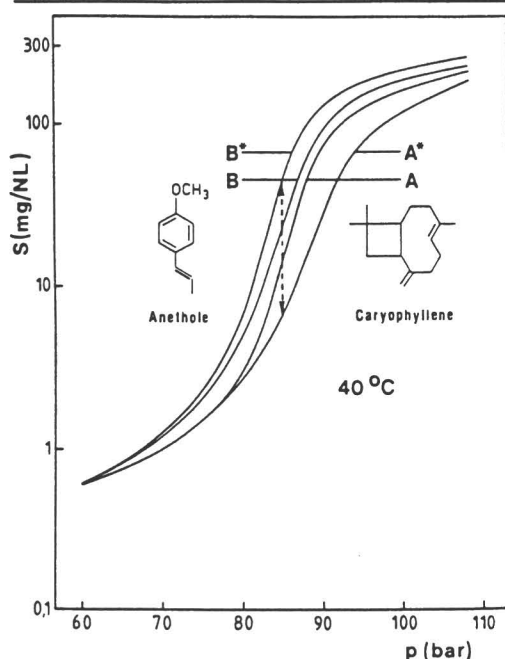
Kooldioxide vertoont een lipofiel-karakter en is dus zeer geschikt voor de extractie van organische verbindingen met een lage polariteit [Quirin et al., 1987]. De oplosbaarheid neemt dus af bij toenemende polariteit van de componenten. In de organische chemie kunnen componenten in de volgende reeks van oplopende polariteit geördend worden:

Verzadigde koolwaterstoffen < Onverzadigde koolwaterstoffen <

< Ethers < Esters < Ketonen < Aldehyden < Carbonsuren

Water is dus volledig mengbaar met vloeibaar kooldioxide [Schultz en Randall 1970] en slechts gedeeltelijk oplosbaar in gasvormig kooldioxide (Figuur 17). In het geval van vloeibaar kooldioxide worden bij temperaturen lager dan 10°C zelfs kristalliene hydraten gevormd, welke gedeeltelijk oplosbaar zijn in de kooldioxide [Moyler en Heath, 1986].

Echter het probleem is, dat water een component is met een sterk apolair karakter en kan aldus het oplossend vermogen sterk beïnvloeden. Het water werkt dus als een soort entrainer. Het effect van water is niet voor elke component gelijk. Gerard [1985] heeft de scheiding onderzocht van sequiterpenen koolwaterstoffen en zuurstof bevattende monoterpenen. De dampdruk van beide soorten van verbindingen zijn vrijwel gelijk, waardoor ook hun oplosbaarheid in kooldioxide vergelijkbaar is. Het met water verzadigde kooldioxide veroorzaakt echter een toename in de oplosbaarheid van de polaire component en een afname van het weinig polaire koolwaterstof in het superkritische kooldioxide (figuur 18). De reden voor deze verschuiving wordt veroorzaakt door de grote waarde van de diëlectrische constante van water. Bij 50°C is de diëlectrische constante van water 69,9. Hierdoor neemt de diëlectrische constante van met waterverzadigde kooldioxide bij 50°C toe met ongeveer 30% ten opzichte van droge kooldioxide [Gerard, 1985]. De oplosbaarheid van water in superkritische kooldioxide is ongeveer 0,3 massa-%.



Figuur 18: Invloed van water op de oplosbaarheid van anethol en caryofyleen in kooldioxide; A,B: oplosbaarheid in zuiver kooldioxide; A*, B*: oplosbaarheid in met water verzadigde kooldioxide [Gerard, 1985, p. 34].

Het te extraheren plantmateriaal bevat altijd water. Dit water zal met de kooldioxide meegeëxtraheerd worden (ook uit de relatief droog plantmateriaal). Aangezien de belangrijkste componenten in muntolie polaire componenten zijn, zal de oplosbaarheid groter worden. Dit betekent een verbetering van de extractie en een snellere extractie. De grootte van de invloed van het water op de oplosbaarheid van muntolie is niet bekend. Bij de berekeningen zal uitgegaan worden van oplosbaarheden in zuiver kooldioxide. Dus van een slechtere oplosbaarheid. Het eventueel meegeëxtraheerde water kan fysisch gescheiden worden van het extract bij het verlaten van het systeem.

Een nadeel van het water in het plantmateriaal is de vorming van koolzuur bij deze hoge drukken. Hierdoor wordt een pH van ongeveer 4 gemeten in het extractiemedium. Men moet dus voorzichtig zijn met materialen die gevoelig zijn voor deze pH-waarden [Lenhard, 1990].

3.2. BEKENDE OPLOSBAARHEIDSGEGEVENS VAN TERPENEN IN KOOLDIOXIDE

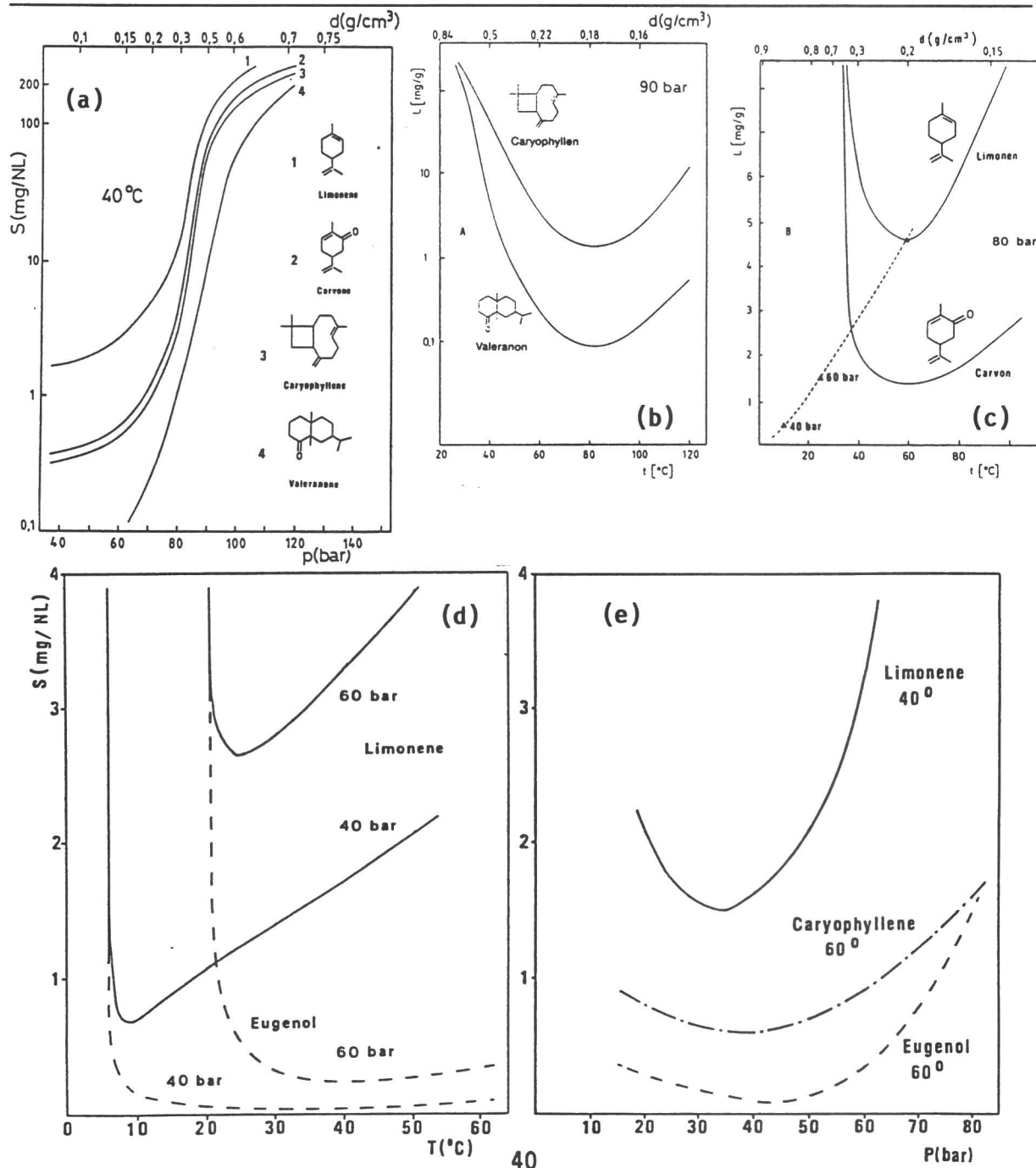
In het algemeen geldt dat de dampdruk van een vloeibare fase bij constante temperatuur toeneemt bij een toenemende druk van een inert gas boven de vloeibare fase. Deze drukafhankelijkheid wordt beschreven door de zogehete Poynting-vergelijking, waardoor de dampdruk met een factor 3 toeneemt indien de druk stijgt van 1 bar naar 200 bar (Tabel 7). Opgemerkt moet worden dat de Poynting-vergelijking uitgaat van ideaal gedrag en er wordt geen rekening gehouden met eventuele wisselwerkingen. Hierdoor zal het effect alleen maar toenemen, zoals blijkt uit onderstaande metingen. De Poynting-vergelijking heeft de volgende vorm:

$$p^{0*} = p^0 \cdot \exp\left[\frac{V_m}{RT}(P - P^0)\right]$$

Tabel 7: Dampdruk van limonene en anethol bij 40°C bij enkele drukken van een inert gas [Stahl et al., 1987].

Druk van het inerte gas [bar]:		1	60	200
P^0 van limonene	[mbar]	6,1	8,8	21,5
P^0 van anethol	[mbar]	0,3	0,47	0,96

Figuur 19: Oplosbaarheidsmetingen van zuivere terpenen in superkritisches kooldioxide; (a) Vergelijken van de oplosbaarheden van vier terpenen bij 40°C; (b) Oplosbaarheidsisobaren van caryophyllene en valeranon bij 90 bar; (c) Oplosbaarheidsisobaren van limonene en carvon bij 80 bar; (d) Scheidingsisobaren en (e) -isothermen voor enkele terpenen [Stahl en Gerard, 1985].



met p^{0*} = de dampdruk in het inerte gas;
 p^0 = de normale dampdruk;
 V = molaire volume;
 R^m = algemene gasconstante;
 T = absolute temperatuur.

Er zijn maar weinig directe metingen bekend van de oplosbaarheid van zuivere terpenen. Echter uit de metingen van Stahl en Gerard [1985] zijn een aantal trends te zien, die kunnen bijdragen tot het schatten van de oplosbaarheden van onbekende terpenen in kooldioxide. De metingen van Stahl en Gerard [1985] zijn samengevat in figuur 19.

De componenten in etherische oliën zijn al goed oplosbaar in superkritisch kooldioxide bij lage gasdichtheden (Figuur 19a). Door de sterke toename van de dichtheid tussen 70 en 100 bar neemt de oplosbaarheid exponentieel toe. Bij 90 bar wordt zelfs al een oplosbaarheid bereikt van 100 mg/Nl CO_2 , terwijl de gasdichtheid slechts 0,5 g/cm³ is (1 Nl CO_2 = 1 l CO_2 bij 1 bar en 20°C = 1,78 g). Bij nog hogere dichtheden van het superkritische kooldioxide en in vloeibaar kooldioxide is er volledige mengbaarheid. Uit figuur 19a volgt dat limonene het beste oplost en de gesubstitueerde sesquiterpeen, valeranone, het slechts. Carvone en caryophyllene zitten met hun oplosbaarheid hier tussenin en hebben een vergelijkbare oplosbaarheid, die in dezelfde grootte orde ligt als van fenylpropan-dereivaten, zoals anethol en eugenol.

Dit beeld is vergelijkbaar met figuur 11, waarbij de dampspanning van de zuivere terpenen is uitgezet tegen de temperatuur. Hieruit volgt ook dat de verhouding van de diverse terpenen in de gasfase kleiner wordt bij toenemende dichtheid ten opzichte van de verhoudingen van de dampspanningen bij 40°C. Het oplosmiddel wordt minder selectief. Hierdoor is een fractionering van deze componenten bij drukken >120 bar niet mogelijk. Bij een lage druk speelt de dampspanning een voorname rol.

Uit figuur 19d volgt dat een oplosbaarheids-isobaar bij temperatuurstijging eerst daalt om vervolgens weer te stijgen. Hieruit volgt de mogelijkheid om bij gelijkblijvende druk scheiding tussen componenten en extractie medium te verkrijgen door eenvoudig de temperatuur te verlagen. Een andere opmerkelijk feit volgt uit figuur 19e. Hieruit volgt dat de oplosbaarheids-isothermen ook een minimum vertonen. Dus de scheiding bij een gekozen temperatuur moet plaats vinden bij een bepaalde druk om de scheiding optimaal te maken. De isothermen van caryophyllene en eugenol in figuur 19e liggen lager dan die van limonene. Dit wordt veroorzaakt door de geringere vluchtigheid ofwel lagere dampspanning van de eerste twee componenten.

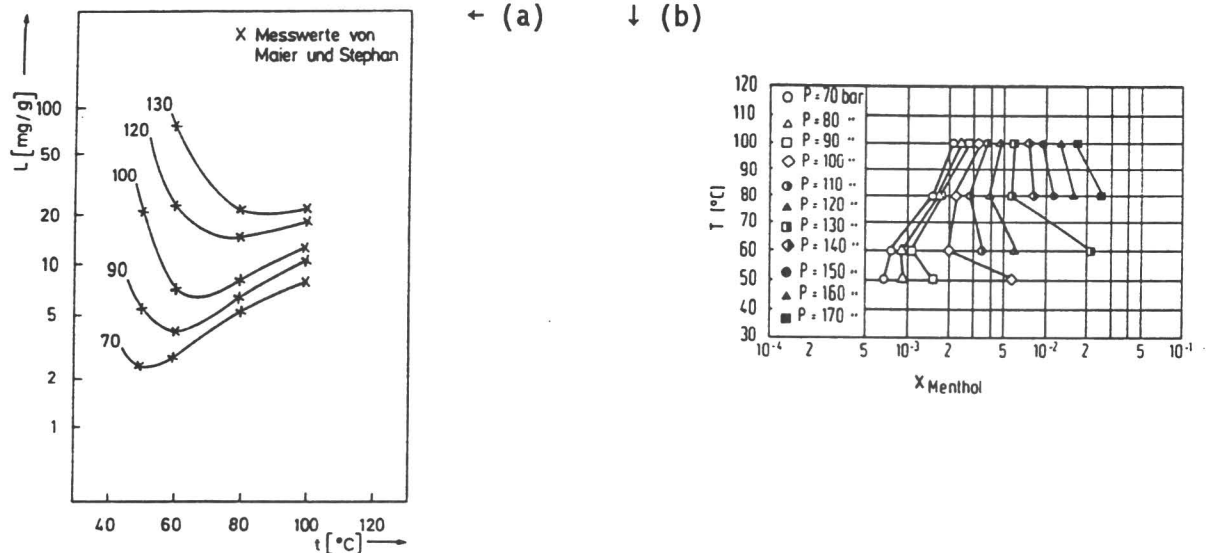
Uit de figuren 19b en 19c volgt de mogelijkheid tot het gefractioneerd afscheiden van twee componenten, die verschillen in polariteit. Zo is bij 80 bar volgens figuur 19c geen fractionering mogelijk is bij temperaturen lager dan ±35°C. Echter door de temperatuur te verhogen neemt de oplosbaarheid van de éne component sneller toe dan van de andere. De oplosbaarheid van een component neemt af ten gevolge van de verminderende dichtheid van kooldioxide, maar door de toename van de temperatuur neemt de dampspanning van de componenten toe. Bij hogere temperaturen is het verschil tussen de vluchtigheid van beide componenten aanzienlijk, terwijl ook de oplosbaarheid van de polairdere component (carvon) in kooldioxide sterker afneemt.

Uit figuur 19b volgt verder dat de belading van het gas laag is. Bij 80°C en 90 bar is de oplosbaarheid van de sesquiterpenen minimaal. Als echter de extractie plaatsvindt bij ongeveer 35°C dan lossen alle componenten uit de etherische olie goed op in kooldioxide.

Uit deze metingen volgt dat kooldioxide met een dichtheid van ongeveer 0,5 g/cm³ een goed oplosmiddel is voor de extractie van etherische oliën. Deze dichtheid wordt bereikt tussen de temperaturen 40 en 60°C en de drukken 90 tot 120 bar. Hierbij is de oploscapaciteit voor etherische oliën in kooldioxide <5 massa-% [Quirin en Gerard, 1988]. De fractionering en de afscheiding dienen dan in de gasfase van kooldioxide te gebeuren bij een dichtheid van respectievelijk ±0,2 g/cm³ en ±0,1 g/cm³. Hieruit volgt dat de dichtheid een belangrijke rol speelt bij de extractie, zowel met betrekking tot oplosbaarheid als selectiviteit.

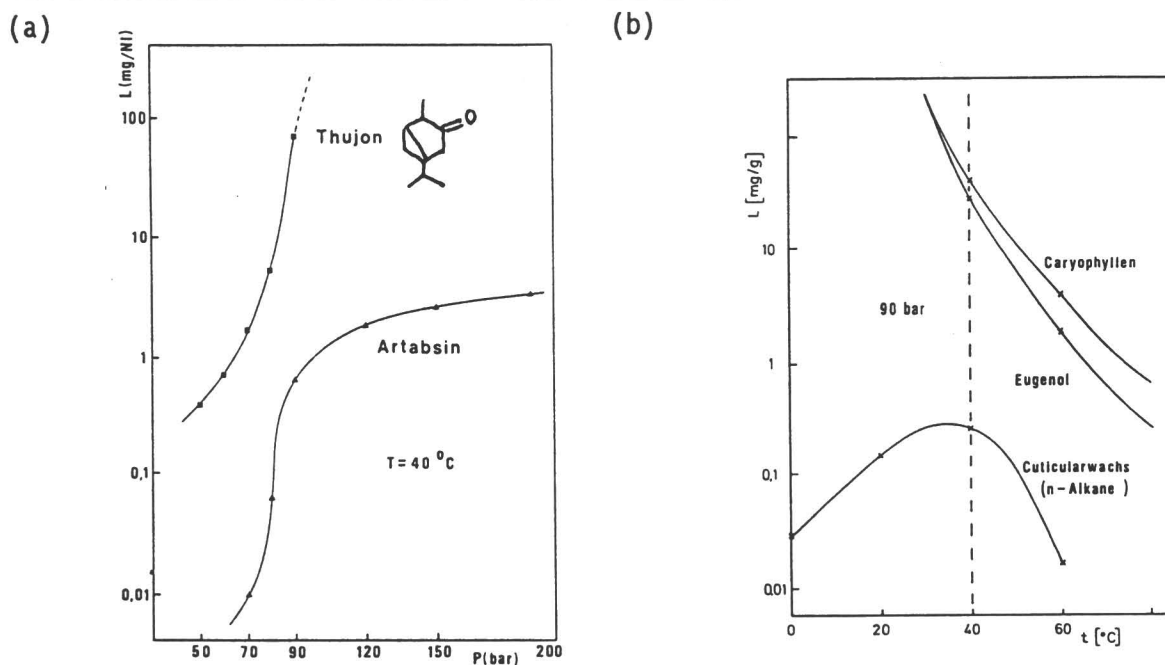
Maier en Stephan [1984] hebben de oplosbaarheid bepaald van l-menthol in superkritische kooldioxide (Figuur 20). De isobaren vertonen ook hierbij een minimum, die verschuift naar hogere temperaturen indien de druk toeneemt. Figuur 20 geeft ook aan de goede oplosbaarheid van menthol in kooldioxide. Bij drukken van 100-200 bar bedraagt de oplosbaarheid al ±10 massa-% in het temperatuurgebied van 40-50°C. Door een geringe druk-verhoging neemt deze oplosbaarheid aanzienlijk toe.

Figuur 20: (a) De oplosbaarheids-isobaren van l-menthol in kooldioxide (de drukken worden gegeven in bar) [Stahl et al., 1987], welke afgeleid zijn uit (b) de meetwaarden van Maier en Stephan [1984].



Ter vergelijking van bovenstaande gegevens worden nu nog een aantal resultaten gegeven van oplosbaarheidsmetingen van diverse terpenen in kooldioxide. Stahl en Gerard [1983] hebben de oplosbaarheid bepaald van thujone. Thujone vormt een onderdeel van het extract van de Alsem en is toxisch. De metingen werden verricht om de scheiding te kunnen bepalen tussen thujone en de werkzame stoffen (artabsin en absinthin) van het extract (Figuur 21a).

Figuur 21: (a) De oplosbaarheid van thujone en artabsin in kooldioxide; (b) Oplosbaarheids-isobaren van aromatische componenten en cuticular-was.

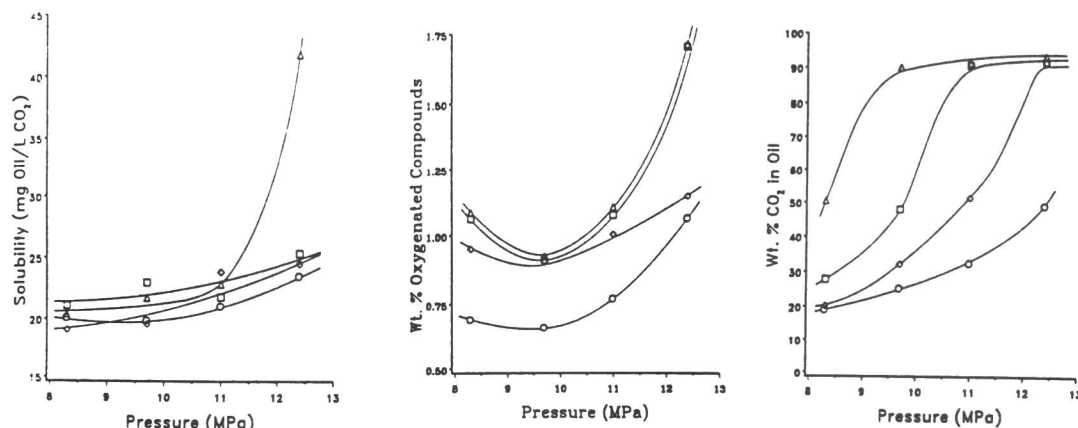


Bij de extractie van bladeren en bloemen zal naast de etherische oliën ook de cuticular-was meegeëxtraheerd worden, wat voor de parfumindustrie een ongewenst product is. De etherische olie heeft met de opgeloste was een hoger viscositeit en is slechter oplosbaar in alcohol. Daarom zijn door Quirin et al. [1987] metingen verricht om de fractioneerbaarheid van deze componenten te bepalen (Figuur 21b).

Koudgeperste citrusplanten leveren een etherische olie op die rijk is aan koolwaterstoffen (96%), welke voornamelijk bestaat uit d-limonene. Deze terpenen dragen niet of nauwelijks bij aan de geur en smaak van de olie en kunnen door hun hoofdzakelijk onverzadigde karakter snel oxideren. Men wil graag de zuurstofbevattende terpeen-fractie eruit halen. Temelli et al. [1988] hebben onderzocht of dit met behulp van superkritische extractie mogelijk is. Er wordt dan geen plantmateriaal geëxtraheerd maar de koudgeperste olie. Temelli et al. [1988] hebben daarom de oplosbaarheden bepaald van de olie in kooldioxide en van kooldioxide in de olie. De metingen zijn samengevat in figuur 22. Een mogelijke processchema voor deze extractie wordt gegeven door Gerard [1984]. Het ontwerp gaat uit van een continue tegenstroomextractie, welke dus niet bruikbaar is voor de extractie van plantmateriaal.

Mathias et al. [1986] startten een onderzoek om met behulp van superkritische kooldioxide de geurcomponenten te scheiden uit lemon-olie. Zij presenteerden een correlatie om het oplosbaarheidsgedrag te voorspellen. Hierbij werden de zuivere stof parameters geschat. Als voortzetting hierop verrichtten Kalra et al. [1987] fasemetingen van de systemen van kooldioxide met limonene en 1,8-cineole in een verhouding van 75/25. Deze twee stoffen werden beschouwd als de sleutel-componenten om de lemon-olie te beschrijven.

Figuur 22: Oplosbaarheden van koudgeperste citrus-olie in kooldioxide.



Matos et al. [1989] rapporteerden hierom de fasemetingen van kooldioxide met de twee zuivere componenten. De resultaten hiervan staan vermeld in tabel 8a en 8b. Gomes de Azevedo et al. [1988] vergeleken en vulden bovenstaande metingen aan. Het resultaat hiervan is weergegeven in figuur 23. Gomes de Azevedo et al. [1988] gebruikten de Peng-Robinson toestandsvergelijking met één binaire interactieparameter (k_{12}) voor het beschrijven van de metingen. Di Giacomo et al. [1989] benaderden op vergelijkbare wijze het probleem, maar kozen voor de sleutelcomponenten limonene en citral. De resultaten hiervan staan vermeld in tabel 8c en d.

Tabel 8: Oplosbaarheden in kooldioxide. P is de totale druk en x en y zijn de molfracties CO_2 in de vloeistof- en gasfase

(a) Kooldioxide + Limonene

p /MPa	$x(CO_2)$	$y(CO_2)$	p /MPa	$x(CO_2)$	$y(CO_2)$
$T=318.2\text{ K}$			$T=321.2\text{ K}$		
8.5	0.857	-	8.7	0.807	0.994
8.6	0.859	0.996	9.1	0.851	0.996
8.7	-	0.997	9.3	0.858	-
8.7	0.908	0.991	9.4	-	0.994
8.8	0.916	0.993	9.5	-	0.991
8.9	0.954	0.992	9.6	0.905	0.987
8.9	0.940	-	9.65	0.913	-
9.0	-	0.984	9.7	-	0.985
			9.75	-	0.985
			9.8	-	0.967

(b) Kooldioxide + Cineole

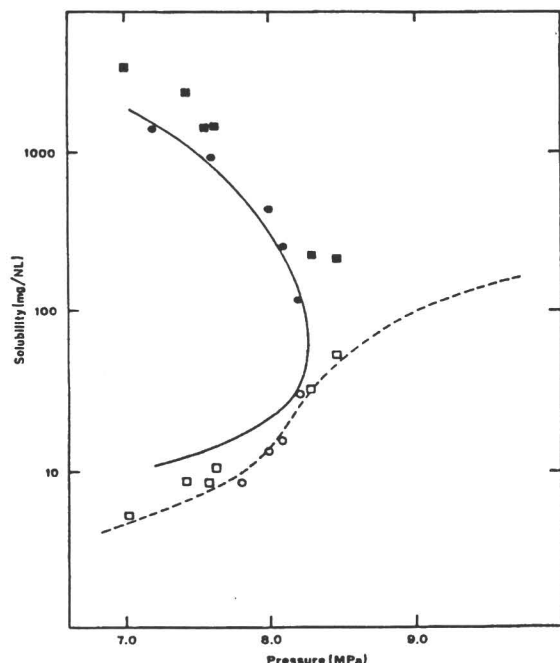
p /MPa	$x(CO_2)$	$y(CO_2)$	p /MPa	$x(CO_2)$	$y(CO_2)$
$T=318.2\text{ K}$			$T=321.2\text{ K}$		
8.0	0.809	0.995	8.0	0.763	0.995
8.4	0.859	0.995	8.4	-	0.995
8.6	0.875	0.991	8.8	0.834	0.995
8.8	0.920	0.992	9.2	0.888	0.996
8.9	0.939	-	9.4	0.904	0.996
8.95	-	0.982	9.5	0.913	-
9.0	0.956	0.979	9.6	0.932	0.988
9.0	-	0.970	9.8	0.943	0.977

(c) Kooldioxide + Limonene

308.2 K		315.0 K		323.2 K	
P (MPa)	$y \cdot 10^3$	P (MPa)	$y \cdot 10^3$	P (MPa)	$y \cdot 10^3$
3.0	0.22	3.0	0.35	3.0	0.53
4.0	0.29	4.0	0.39	4.0	0.57
5.0	0.39	5.0	0.57	5.0	0.79
6.0	0.61	6.0	0.79	6.0	0.93
7.0	0.83	7.0	1.27	7.0	1.51
7.25	1.97	8.0	2.46	8.0	2.22
7.5	31.3	8.25	3.49	8.5	3.09
		8.38	5.93	9.0	4.09
		8.5	42.9	9.5	5.02
				10.0	43.8

(d) Kooldioxide + Citral

308.2 K		315.0 K		323.2 K	
P (MPa)	$y \cdot 10^3$	P (MPa)	$y \cdot 10^3$	P (MPa)	$y \cdot 10^3$
3.0	0.03	3.0	0.04	3.0	0.07
4.0	0.04	4.0	0.05	4.0	0.08
5.0	0.06	5.0	0.07	5.0	0.10
6.0	0.08	6.0	0.09	6.0	0.12
7.0	0.19	7.0	0.19	7.0	0.15
7.5	0.34	8.0	0.38	8.0	0.22
7.75	9.56	8.5	0.52	9.0	0.28
8.0	21.6	8.75	0.59	10.0	0.54
		8.88	7.93	10.5	4.50
		9.0	12.9	11.0	16.1
		10.0	22.3		



Figuur 23: Oplosbaarheid van limonene in kooldioxide bij 40°C/313 K.

Experimentele waarden:

Coppella en Barton [1987]:

■ vloeistoffase; □ gasfase;

Gomes de Azevedo et al. [1988]:

• vloeistoffase; ○ gasfase;

Stahl en Gerard [1985]: - - - -.

Berekend:

Gomes de Azevedo et al. [1988]:

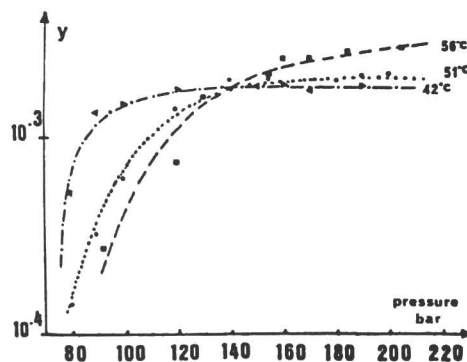
PR-vergelijking met $k_{12}=0,080$.

(1 NL CO₂ = 1,78 g CO₂)

Billoni et al. [1988] beschrijven een micro-extractor voor vaste monsters met superkritisch kooldioxide, welke direct gekoppeld is met een HPLC-analyse voor een snelle en kwantitatieve analyse van het extract. Met deze methode zijn zij in staat oplosbaarheidsmetingen te verrichten. In figuur 24 worden de resultaten van vanillin gepresenteerd.

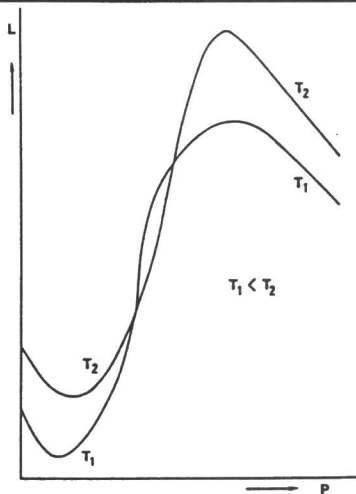
Figuur 24: Oplosbaarheid van vanillin in superkritisch kooldioxide als functie van de druk bij een drietal temperaturen [Billoni et al., 1988].

t° 42°C		t° 51°C		t° 56°C	
P (bar)	Y ₁	P (bar)	Y ₁	P (bar)	Y ₁
80	5.36 10 ⁻⁴	80	1.45 10 ⁻⁴	120	1.53 10 ⁻⁴
90	1.35 10 ⁻³	90	3.34 10 ⁻⁴	130	1.58 10 ⁻³
100	1.48 10 ⁻³	100	6.33 10 ⁻⁴	155	2.1 10 ⁻³
120	1.76 10 ⁻³	110	7.34 10 ⁻⁴	170	2.6 10 ⁻³
150	1.87 10 ⁻³	120	1.39 10 ⁻³	185	2.84 10 ⁻³
170	1.75 10 ⁻³	140	2.01 10 ⁻³	205	2.89 10 ⁻³
190	1.90 10 ⁻³	155	1.99 10 ⁻³	160	2.64 10 ⁻³
		160	1.86 10 ⁻³	190	2.89 10 ⁻⁴
		180	2.0 10 ⁻³		
		190	2.11 10 ⁻³		
		200	2.14 10 ⁻³		



Uit de voorgaande metingen volgt dat etherische oliën goed oplosbaar zijn in kooldioxide. Dus de toepassing van kooldioxide voor de extractie van plantmateriaal is goed mogelijk. Problematisch zal echter zijn de afscheiding van vooral de goed oplosbare, zeer vluchtige componenten. Indien de afscheiding van deze vluchtige componenten niet voldoende is, blijft er in de recycle van kooldioxide teveel componenten achter. Hierdoor neemt de extractietijd toe. Door lager te gaan in druk en temperatuur neemt de extractietijd af,

maar nemen de kosten van opwarmen en compressie toe. Kennis van het oplosbaarheidsgedrag van etherische oliën en van vooral sommige componenten is onontbeerlijk voor de berekening van de optimale instelling van de condities met betrekking tot de parameters druk en temperatuur. Dat dit verband niet éénduidig is, wordt aangegeven door figuur 25. In de volgende paragraaf zal hierop ingegaan worden.



Figuur 25: Schematisch verloop van een tweetal oplosbaarheids-isothermen als functie van de druk [Stahl et al., 1987].

Een andere algemeenheid, die volgt uit bovenstaande metingen, is dat de oplosbaarheid van bepaalde groepen verbindingen met een vergelijkbare molmassa en polariteit in dezelfde orde grootte ligt.

3.3. OPLOSBAARHEIDSVERGELIJKINGEN

De invloed van temperatuur, druk en dichtheid is bij een superkritische extractie erg belangrijk. In een extractiestap wilt men graag een zo hoog mogelijk oplosbaarheid bij een zo laag mogelijk verbruik van een extractiemiddel. Afhankelijk van economische redenen kan men met behulp van thermodynamische modellen de optimale condities bepalen. De bekende modellen uit de literatuur zijn gebaseerd op een drietal systemen met bijbehorende vergelijkingen:

1. empirische toestandsvergelijkingen;
2. half-empirische toestandsvergelijkingen;
3. afleidingen gebaseerd op het *corresponding-state-principle*.

De empirische toestandsvergelijkingen zijn meestal een verdere ontwikkeling van de viriaalvergelijking. De bekendste vergelijking van deze soort is de Benedict-Webb-Rubin toestandsvergelijking (BWR-EOS) [Bijvoorbeeld: Straver, 1990b]. De BWR-EOS maakt gebruik van acht parameters. Hieruit volgt dat er erg veel experimentele gegevens nodig zijn voor het beschrijven van het P-V-T gedrag van een zuivere component. Het beschrijven van binaire mengsel is nog moeilijker door een gelijk aantal mengregels, die weer bepaald worden door binaire interactie parameters. Een voordeel van de BWR-EOS is, dat men bij voldoende data een vergelijking krijgt die niet alleen het P-V-T gedrag

goed beschrijft, maar waarmee ook afgeleide grootheden zoals enthalpie en entropie nauwkeurig berekend kunnen worden [Straver, 1990b].

De half-empirische toestandsvergelijkingen maken van minder parameters gebruik. Voor het beschrijvende gedrag zijn dan ook minder experimentele waarden nodig. Voorbeelden van zulke vergelijkingen zijn de kubische toestandsvergelijking, zoals de Redlich-Kwong en de Peng-Robinson toestandsvergelijkingen. De kubische toestandsvergelijkingen beschrijven het P-V-T gedrag in het algemeen goed. Voor het berekenen van de afgeleide grootheden dienen de parameters wel zoveel mogelijk bepaald te worden aan de hand van overeenkomstige experimentele grootheden. Voor het beschrijven van het gedrag van een component in de buurt van het kritische punt zijn deze vergelijkingen in het algemeen niet toereikend. In het geval van super-kritische extractie levert dit dus problemen op. Vele auteurs hebben echter gemodificeerde toestandsvergelijkingen afgeleid. Deze modificaties zijn meestal alleen toegespitst op een bepaald probleem en zijn niet algemeen toepasbaar.

Om de oplosbaarheid van een relatief niet-vluchtige verbinding (2) in een superkritisch fluïd (f) te bepalen gaat men uit van de algemeen geldende vergelijking, waarbij de fugaciteiten van een component in beide fasen gelijk gesteld wordt. Uitgaande van een vaste (s) of vloeibare (l) fase van de niet-vluchtige verbinding stelt men voor component 2:

$$\hat{f}_2^s(l) = \hat{f}_2^f$$

Hieruit kan men de oplosbaarheid van de niet-vluchtige verbinding berekenen met de volgende afgeleide vergelijking [Prausnitz et al., 1986]:

$$y_2 = \frac{p_2^{\text{vap}}}{P} \cdot \frac{\exp\left[\frac{v_2^s \cdot (P - p_2^{\text{vap}})}{RT}\right]}{\hat{\phi}_2^f}$$

- met y_2 = molfractie niet-vluchtige component in de gasfase;
 p_2^{vap} = dampspanning van de zuivere niet-vluchtige component bij de absolute temperatuur T;
 P = totaal druk van het systeem;
 v_2^s = molaire volume van de vaste fase;
 $\hat{\phi}_2^f$ = fugaciteitscoëfficiënt van de niet-vluchtige verbinding.

Het niet-ideale gedrag van het systeem wordt gekarakteriseerd door de fugaciteitscoëfficiënt, welke berekend kan worden uit een toestandsvergelijking en thermodynamische relaties. De nauwkeurigheid van deze berekening hangt af van de nauwkeurigheid, waarmee de fugaciteitscoëfficiënt berekend kan worden. Bij het toepassen van bijvoorbeeld de Peng-Robinson toestandsvergelijking wordt dit:

Equation of State and Fugacity Coefficient for the Peng-Robinson Equation

$$\text{Equation of State: } P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$

$$\text{where } a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha; \quad \alpha = \left[1 + \kappa(1 - T_r^{1/2})\right]^2$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2; \quad b = .0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\text{Fugacity Coefficient: } \ln \hat{\phi}_k = \frac{1}{B} \left[\frac{\partial (nb)}{\partial n_k} \right] (Z-1) - \ln \left(Z - \frac{bP}{RT} \right)$$

$$- \frac{a}{2\sqrt{2bRT}} \left[\frac{1}{na} \frac{\partial (n^2 a)}{\partial n_k} - \frac{1}{b} \frac{\partial (nb)}{\partial n_k} \right] \ln \left[\frac{Z+2.414 \frac{bP}{RT}}{Z-0.414 \frac{bP}{RT}} \right]$$

Hieruit volgt dus dat de temperatuur (T_c) en de druk (p_c) van de niet-vluchtige component in het kritische punt bekend moet zijn. Deze waarden zijn in het algemeen niet te bepalen, omdat de componenten eerder ontleden dan dat de kritische temperatuur bereikt wordt. Verder moet de acentrische factor (ω) van de niet-vluchtige verbinding bekend zijn. In de literatuur [Bijvoorbeeld: De Loos en Van der Kooi, 1989] zijn wel schattingstechnieken bekend voor deze drie grootheden, maar de nauwkeurigheid is meestal onvoldoende. Een ander probleem is dat het vaak niet mogelijk is om zowel lagedruk als hogedruk oplosbaarheden kwantitatief te voorspellen met enkelvoudige constanten. Dit maakt het moeilijk te interpoleren en te extrapoleren van experimentele gegevens voor het bepalen van oplosbaarheden die eigenlijk niet gemeten zijn.

In de voorgaande vergelijking worden de termen, welke het niet-ideale gedrag van het systeem beschrijven de enhancement-factor genoemd. De enhancement-factor (E) is als volgt gedefinieerd:

$$E \equiv y_2 \cdot \frac{P}{p_2^{vap}}$$

De waarde van de enhancement-factor geeft dus een indruk van de afwijking van het gedrag van het systeem ten opzichte van het ideale gedrag.

Voor onbekende oplosbaarheden is men voornamelijk afhankelijk van de derde methode. Bij de ontwikkeling van zo'n methode moet men uitgaan van een aantal trends die men al kent uit eerdere metingen met superkritische fluida of zelfs uit eigenschappen onder atmosferische druk. De oplosbaarheid van componenten neemt in het algemeen proportioneel toe met de dichtheid van het extractiemiddel. Verder is de mate waarin een stof oplost in een superkritisch fluïd sterk afhankelijk van zijn partiële dampspanning. Toenemende dampspanning geeft in het algemeen een grotere oplosbaarheid.

Er zijn een aantal eenvoudige vergelijkingen uit de literatuur bekend, die een verband beschrijven tussen de concentratie (c) van een opgeloste stof en de dichtheid (ρ) van een superkritisch fluïd. Eén van de eerste vergelijkingen werd gebruikt voor het beschrijven van de oplosbaarheid van phenanthrene in een gas bij hoge druk [Robin en Vodar, 1953]:

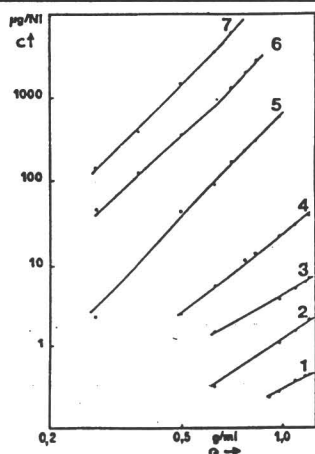
$$\log c = A + B \cdot \rho$$

Hierin zijn de constanten A en B in eerste instantie onafhankelijk van genomen van de dichtheid. De vergelijking is gebaseerd op de viriaalvergelijking, die afgebroken is na de tweede viriaalcoëfficiënt.

Een andere beschrijving werd voorgesteld door Stahl [1980]. De vorm van de vergelijking is als volgt:

$$\log c = m \cdot \log \rho + \text{constante}$$

De waarden van m en de constante zijn afhankelijk van het soort component. Indien de vergelijking wordt toegepast op experimentele data, dan beschrijft deze vergelijking het gedrag goed, zoals ook blijkt uit figuur 26. Het lineaire gedrag blijkt voor veel stoffen te voldoen over een drukbereik van 80 tot 2000 bar.

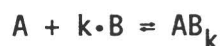


Figuur 26: De oplosbaarheid van een aantal componenten in kooldioxide bij 40°C als functie van de dichtheid:

- 1=Glycine;
- 2=Frangulin;
- 3=Emodin;
- 4=p-Hydroxybenzoic acid;
- 5=1,8-Dihydroxyanthraquinone;
- 6=Salicylic acid;
- 7=Benzoic acid

[Stahl, 1980].

Meer recent heeft Chrastil [1982] een vergelijking afgeleid van de interactiewetten en/of van de entropieën van de componenten. De vergelijking is gebaseerd op een fysisch-chemisch model, waarbij één molecuul van een component (A) associeert met k moleculen van de superkritische vloeistof (B). Het gevormde complex is dan in evenwicht met het gas:



In deze relatie wordt de oplosbaarheid (c in g/l) gerelateerd aan de dichtheid (ρ in g/ml) van het superkritische vloeistof tot een bepaalde macht en de absolute temperatuur (T in K) van het gas:

$$c = \rho^k \cdot \exp\left[-\frac{a}{T} + b\right]$$

met $a = \Delta H/R$

$$b = \ln(M_A + k \cdot M_B) + q - k \cdot \ln M_B$$

ΔH = enthalpieverschil van de reactie: $A + k \cdot B = AB_k$

M_A = molecuulmassa van de opgeloste stof

M_B = molecuulmassa van het gas

q = constante

Indien er experimentele oplosbaarheidsgegevens bekend zijn van een bepaald systeem, dan kunnen hieruit de constanten k, a en b berekend worden. De vergelijking van Chrastil wordt dan herschreven tot:

$$\ln \rho = \frac{1}{k} \cdot [\ln c - \left(-\frac{a}{T} + b\right)]$$

Het log-log verband geeft dus bij een bepaalde temperatuur een lineair verband, welke tot relatief hoge concentraties (100-200 g/l) het lineaire gedrag goed blijft volgen. Het grote voordeel van deze vergelijking is dat men het oplosbaarheidsgedrag kan voorspellen zonder de zuivere stoffeigenschappen. De vergelijking zou dus goed bruikbaar moeten zijn voor het

beschrijven van evenwichtsverdelingen in superkritische fluïda. De vergelijking van Chrastil vertoont veel overeenkomst met de door Stahl [1980] gepresenteerde vergelijking die hiervoor beschreven is.

Voor de bepaling van de constanten a en b moet men een plot maken van $(\ln \rho)$ tegen $(\ln c)$ bij minimaal twee verschillende temperaturen (T_1 en T_2). Men krijgt dan:

$$k = 1/\text{helling}$$

$$a = \frac{kT_1T_2 \cdot \ln I_1/I_2}{T_1 - T_2}$$

$$b = -k \cdot \ln I_1 - a/T_1 = -k \cdot \ln I_2 - a/T_2$$

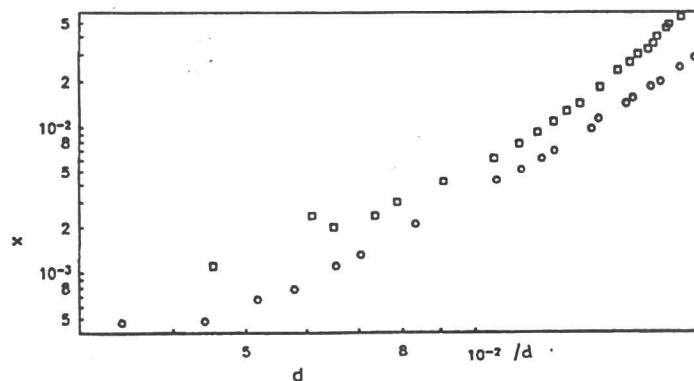
In deze vergelijkingen zijn I_1 en I_2 de intercepts van de $(\log \rho)$ tegen $(\log c)$ isothermen met de $(\log \rho)$ -as bij $c=1$.

Indien de dichtheid van het gas constant gehouden wordt, reduceert de vergelijking van Christil tot de basisvergelijking, die de oplosbaarheid beschrijft van een vaste stof in een vloeistof:

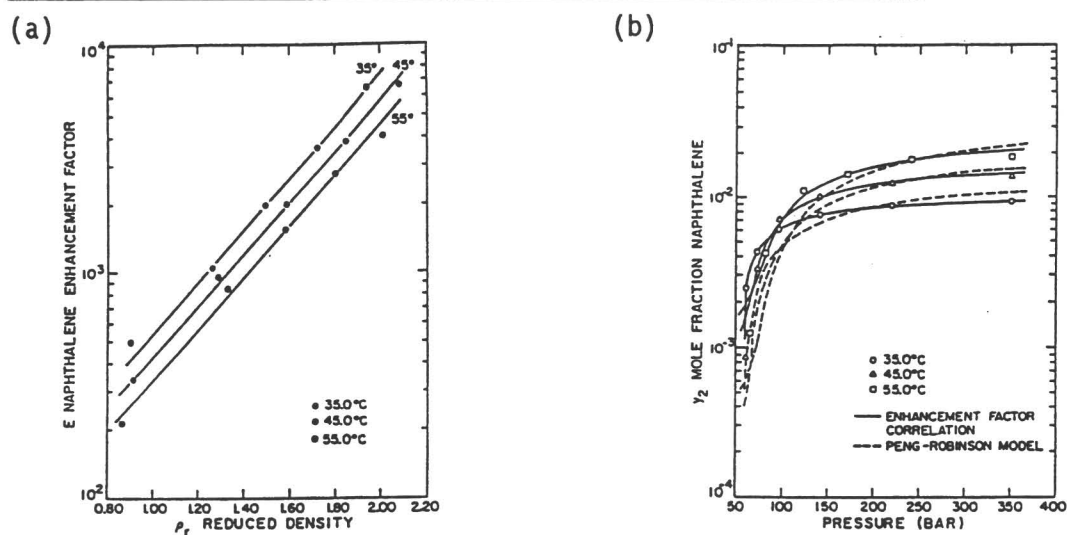
$$N = \exp\left(\frac{a}{RT} + b\right)$$

Een aantal onderzoekers [Stephan, 1990] hebben gevonden dat de experimentele data geen lineair verband vertoont bij het dubbel-logaritmisch uitzetten van de molfractie tegen de dichtheid (Figuur 27). Echter door onder ander Wong en Johnston [1986] wordt een opmerkelijke lineairiteit gevonden over een breed gebied van superkritische condities bij het uitzetten van de logaritme van de enhancement-factor tegen de dichtheid. Door Schmitt en Reid [1985] wordt deze eigenschap gebruikt om de oplosbaarheden te voorspellen van niet-vluchtige verbindingen in een superkritische fluïd. Hun simpele relatie werd gebaseerd op de waarneming dat de isothermen in de grafiek van de logaritme van de enhancement-factor tegen de gereduceerde dichtheid parallelle, rechte lijnen zijn (Figuur 28a).

Figuur 27: Molfractie naftaleen in kooldioxide uitgezet tegen de dichtheid van kooldioxide; o 45°C en □ 55°C; Data van Tsekhanskaya et al. [1964].



Figuur 28: Het systeem van naftaleen in fluoroform; (a) De enhancement-factors; (b) Gecorreleerde oplosbaarheden [Schmitt en Reid, 1985].



Op basis van figuur 28a stellen Schmitt en Reid de volgende empirische relatie voor:

$$\log E = \alpha \cdot \rho_r + \beta + \sigma \cdot (T - T_{ref})$$

met α = helling van een referentie-isotherm;
 β = intercept van de referentie-isotherm;
 σ = isotherme tussenruimte constante [K^{-1}];
 T_{ref} = temperatuur van de referentie-isotherm.

en de oplosbaarheid van de niet-vluchtige component op basis van molfracties wordt dan berekend met:

$$y_2 = \left[\frac{p_2^{vap}}{p} \right] \cdot \exp_{10}[\alpha \cdot \rho_r + \beta + \sigma(T - T_{ref})]$$

Er wordt dan een referentie-isotherm bij een temperatuur $T=T_{ref}$ arbitrair gekozen. Hieruit kan door lineaire regressie de parameters α en β bepaald worden. Voor de bepaling van σ worden de isothermen door lineaire regressie berekend en de waarden voor $(\log E)$ bij een bepaalde vaste waarde voor de gereduceerde dichtheid (bijvoorbeeld: $\rho_r=1,5$) bepaald. Een grafiek van $(\log E)$ bij $\rho_r=1,5$ tegen de temperatuur levert een rechte op, waarvan de helling gelijk is aan σ . Door Schmitt en Reid [1985] is deze methode toegepast voor het berekenen van de oplosbaarheden van het systeem (naftaleen + fluoroform). In figuur 28b worden de berekende oplosbaarheden vergeleken met oplosbaarheden, welke berekend zijn met behulp van de Peng-Robinson toestandsvergelijking met een binaire interactie-parameter. Hieruit volgt dat de beschrijving met de enhancement-factor correlatie over het gehele gebied beter is dan volgens de fit met het Peng-Robinson model.

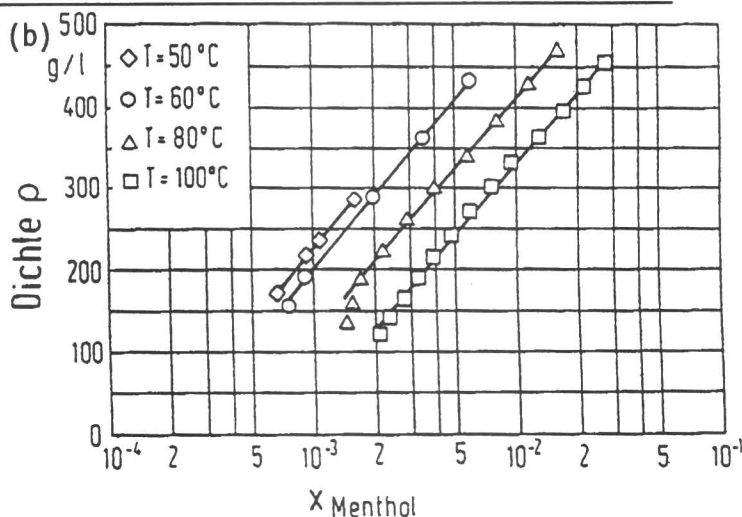
Uit een vergelijkend onderzoek tussen diverse modellen van Gurdial et al. [1989] en Wells et al. [1990] volgt dat dit model de oplosbaarheid van componenten in superkritische fluïda goed beschrijft, indien de opgeloste componenten apolair of weinig polair zijn.

3.4. BEPALING OPLOSBAARHEID VAN MUNTOLIE

Voor het bepalen van de oplosbaarheid van muntolie in kooldioxide wordt in eerste instantie uitgegaan van de oplosbaarheidsmetingen van Maier [1985], welke gegeven zijn in figuur 29. Uit figuur 29b volgt dat de logaritme van de molfractie en de dichtheid een lineaire correlatie vertonen. Op basis hiervan zal niet de Vergelijking van Chrastil gebruikt worden, maar de door Schmitt en Reid [1985] gegeven correlatie van de enhancement-factor.

Figuur 29: Oplosbaarheidsgegevens van het systeem (menthol + kooldioxide); (a) Experimentele waarden, waarbij de molfracties van kooldioxide in de gas-fase worden gegeven; (b) ρ -x Diagram van dit systeem [Maier, 1985].

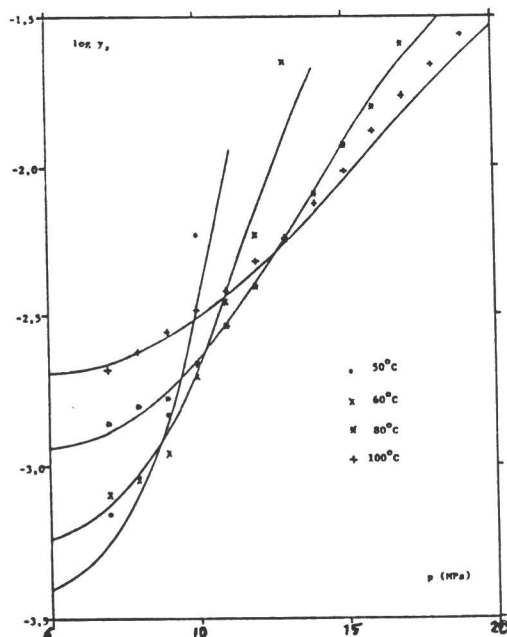
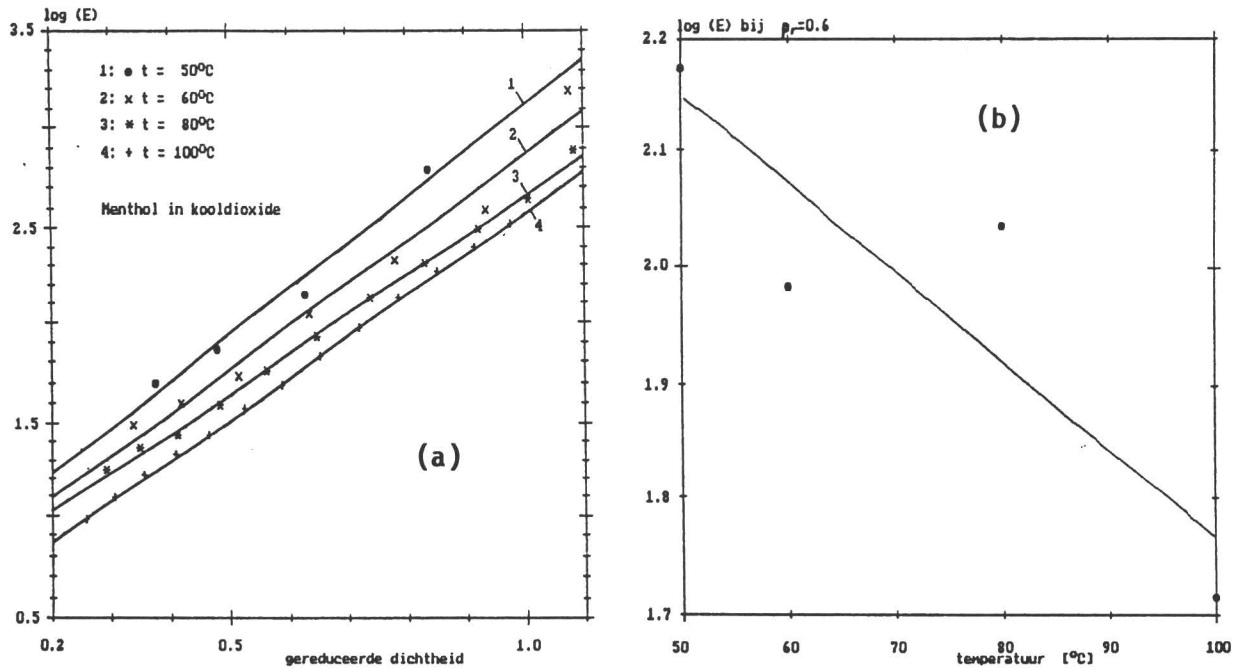
(a)	T [°C]	50	60	80	100
	P [bar]				
	70	0.9993	0.9992	0.9986	0.9979
	80	0.9991	0.9991	0.9984	0.9976
	90	0.9985	0.9989	0.9983	0.9972
	100	0.9940	0.9980	0.9978	0.9967
	110		0.9965	0.9971	0.9962
	120		0.9941	0.9961	0.9952
	130		0.9781	0.9943	0.9942
	140			0.9919	0.9925
	150			0.9885	0.9904
	160			0.9846	0.9872
	170			0.9746	0.9832
	180				0.9786
	190				0.9729



Met behulp van de experimentele waarden van figuur 29a zijn de bijbehorende combinaties van enhancement-factors en gereduceerde dichtheden berekend en uitgezet in figuur 30a. Uit figuur 30a volgt dat de rechten redelijk parallel lopen met de volgende parameters, waarbij tevens ($\log E$) gegeven wordt bij een gereduceerde dichtheid van 0,6:

Temp. [°C]	α	β	$\log E$ bij $\rho_r=0,6$
50	2,3633	0,7562	2,174
60	2,2125	0,6555	1,983
80	2,0365	0,6176	1,840
100	2,1320	0,4362	1,715

Figuur 30: De enhancement-factoren van menthol in kooldioxide als functie van de gereduceerde dichtheid van kooldioxide.



Figuur 31: Molfracties aan menthol in kooldioxide als functie van de totale druk in het systeem; De lijnen zijn berekend met het voorgestelde model; De punten zijn meetwaarden van Maier [1985]

Lineaire regressie van de waarden van (log E) als functie van de temperatuur levert voor σ de volgende waarde op (Figuur 30b):

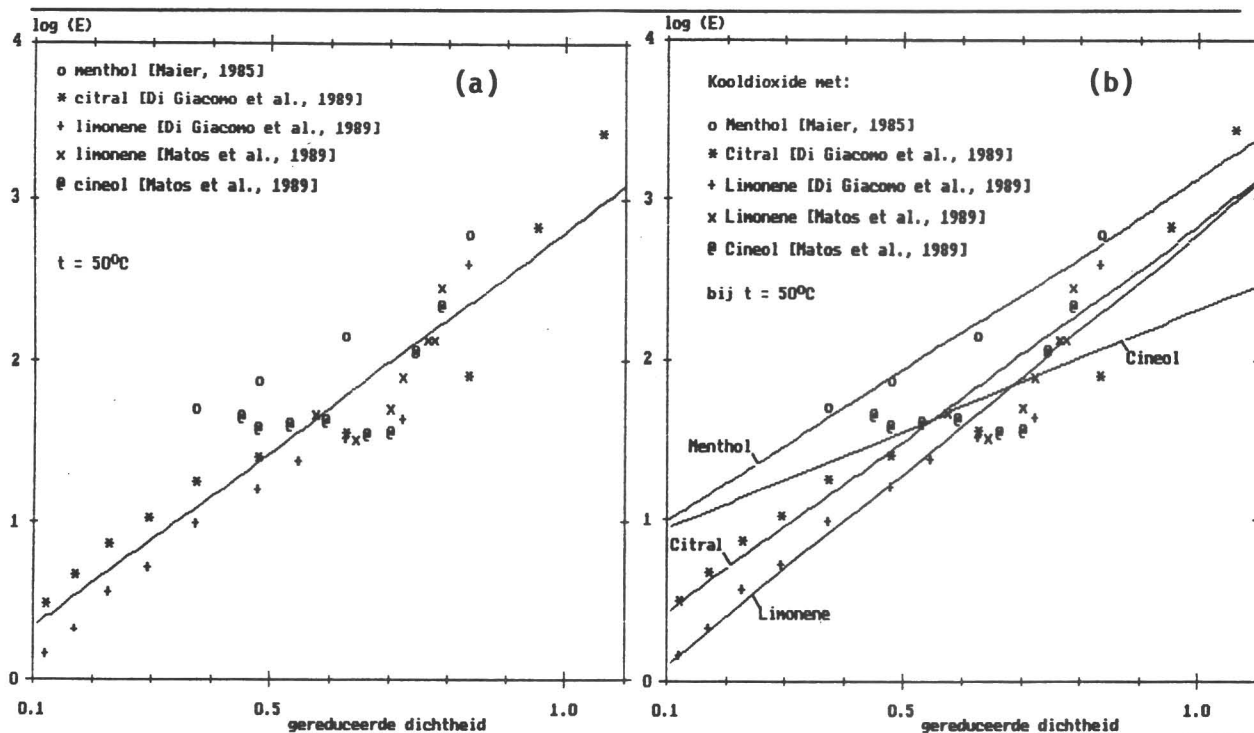
$$\sigma = -0,007633$$

Op basis van de hiervoor berekende parameters bij een referentietemperatuur van 60°C worden de experimentele waarden van de molfracties van menthol in superkritische kooldioxide vergeleken met de berekende oplosbaarheden. Uit figuur 31 volgt dat de enhancement-factor correlatie de experimentele waarden goed benaderd. De grote afwijkingen worden voornamelijk veroorzaakt door de fouten in de gemeten waarden.

Hoe kunnen nu de oplosbaarheden van andere componenten berekend worden? Wong en Johnston [1986] concludeerden dat de verrijking van een niet-vluchtige component in een fluïde fase bepaald wordt door de relatieve vluchtigheid. Dat wil zeggen het verschil in de enhancement is alleen afhankelijk van de dampspanning van de zuivere component. De enhancement-factor voor een groep verbindingen is ongeveer gelijk. Er dient dus nu onderzocht te worden of dit ook geldt voor de gehele klasse van terpeen-verbindingen.

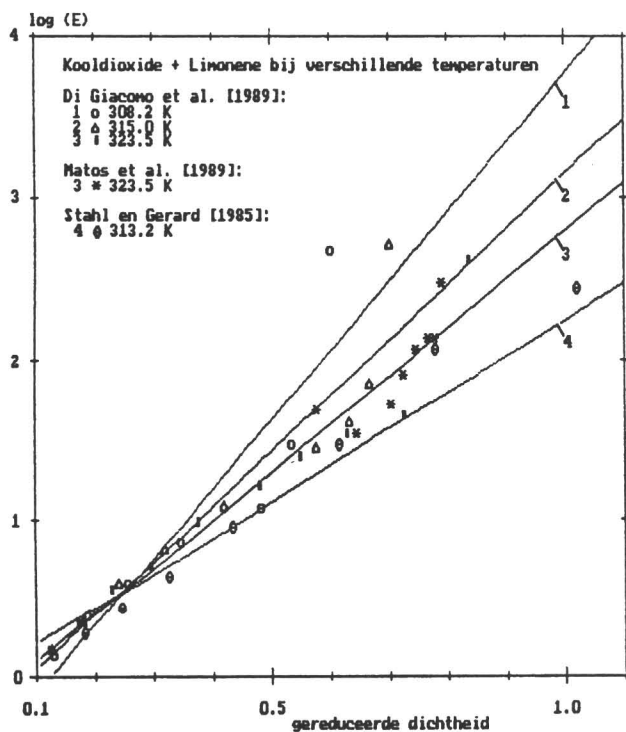
Hiertoe zijn de oplosbaarheden vergeleken van een aantal monoterpenen in kooldioxide, waarvan de experimentele waarden gegeven zijn in paragraaf 3.2. De hieruit bepaalde combinaties van enhancement-factor en gereduceerde dichtheid zijn in figuur 32a uitgezet. In figuur 32a is een rechte getekend, welke bepaald is met behulp van lineaire regressie van alle punten. Op het

Figuur 32: Enhancement-factoren tegen de gereduceerde dichtheid voor een aantal monoterpenen in kooldioxide; (a) overall regressie analyse; (b) lineaire regressie per monoterpeen.



eerste gezicht lijkt het erop dat de enhancement-factor voor de diverse verbindingen in dezelfde orde van grootte liggen. Echter dit wordt vertekend door het logaritmisch uitzetten van de enhancement-factor. Een verschil van 1 in $(\log E)$ veroorzaakt een verschil van een factor 10 in de enhancement-factor en aldus ook in de opgeloste hoeveelheid.

Het berekenen van de lijnen voor de afzonderlijke componenten levert geen eenduidige trend (Figuur 32b). Dit wordt enerzijds veroorzaakt door het gebruik van metingen van diverse bronnen. Anderzijds krijgt men afwijkingen door de onnauwkeurige metingen. Zo wijkt de lijn van cineol sterk af door het geringe aantal meetpunten, die slechts over een beperkt gebied verspreid zitten. Dit is ook te zien bij het vergelijken van oplosbaarheidsgegevens van limonene in kooldioxide bij diverse temperaturen (Figuur 33). De richting van de lijnen worden sterk bepaald door bepaalde meetpunten. In het gebied van lage gereduceerde dichtheid (ongeveer $<0,5$) zijn bijvoorbeeld de bepaalde molfracties van de niet-vluchtige component klein en onnauwkeurig. Voor de bepaling van een goede rechte moeten meer meetpunten meegenomen worden. Vergelijk hiervoor ook de lijnen 2 en 4: ongeveer dezelfde temperatuur, maar sterk afwijkende lijnen.

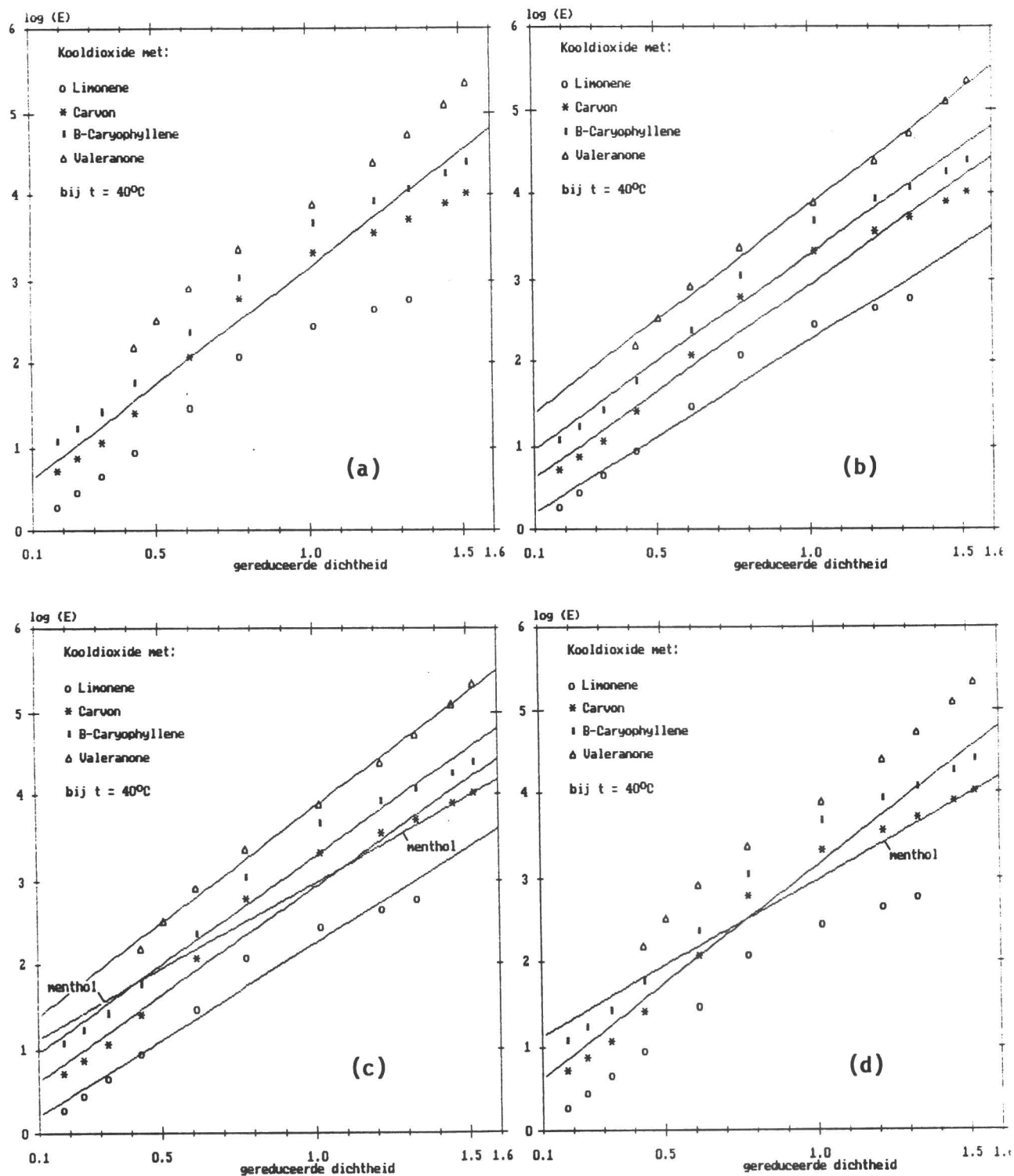


Figuur 33: De enhancement-factoren van limonene in kooldioxide tegen de gereduceerde dichtheden van kooldioxide bij verschillende temperaturen.

Het is dus noodzakelijk een vergelijking te maken tussen data-sets van één en dezelfde auteur of onderzoeksinstituut en over een breed gebied. Hiertoe wordt gebruik gemaakt van de oplosbaarheidscurven als functie van de druk voor een viertal verschillende terpenen (Figuur 19a). De voordelen van het gebruik van dit figuur zijn:

1. het brede bereik van het druk- en dichtheidsgebied;
2. de oplosbaarheidsmetingen van terpenen uit vier verschillende klassen van verbindingen:

Figuur 34: De enhancement-factoren van enkele terpenen in kooldioxide tegen de gereduceerde dichtheden van kooldioxide bij 40°C.



koolwaterstof-monoterpenen	: Limonene
zuurstofbevattende monoterpenen	: Carvone
koolwaterstof-sesquiterpenen	: Caryophyllene
zuurstofbevattende sesquiterpenen	: Valeranone

Na het opmeten van de oplosbaarheden uit figuur 19a zijn de combinaties van enhancement-factors en dichtheden bepaald. Hiervan is een grafiek gemaakt (Figuur 34a), waarin de rechte is getekend na lineaire regressie van alle punten. Indien rechte lijnen worden getrokken door de sets waarnemingen per terpeen doet zich een opmerkelijk verschijnsel voor. De rechte lijnen in figuur 34b lopen nagenoeg parallel. Dit beeld komt overeen met de isothermen van naftaleen in fluoroform (Figuur 28a). Men zou dus de empirische vergelijking van Schmitt en Reid [1985] als volgt kunnen uitbreiden:

$$\log E = \alpha \cdot \rho_r + \beta + \sigma \cdot (T - T_{ref}) + \gamma$$

met γ = constante, die stofafhankelijk is, maar welke binnen een klasse van verbindingen ongeveer dezelfde waarde heeft.

Hoe verhoudt de parameter γ zich ten opzichte van menthol? Op basis van het ontwikkelde model voor de beschrijving van het oplossend vermogen van menthol in kooldioxide kan men de enhancement-factors voor menthol bij 40°C berekenen ten opzichte van de eerder gekozen referentie temperatuur van 60°C. De hiermee berekende lijn is uitgezet in figuur 34c. De rechte van menthol loopt echter niet parallel met de andere lijnen. Indien de rechte van menthol wordt vergeleken met de gemiddelde rechte uit figuur 34a blijkt dat beide lijnen elkaar ongeveer snijden in het midden (Figuur 34d). Nu zal de waarde van γ bepaald worden uit de afwijkingen van ($\log E$) ten opzichte van deze gemiddelde lijn. Voor het model van menthol wordt dit dus:

Klasse van terpenen	Voorbeeld component	log E bij $\rho_r=0,8$	γ
Overall-gemiddelde	Menthol	2,5782	0,0000
Koolwaterstof-monoterpenen	Limonene	1,7871	-0,7910
Zuurstofbevattende monoterpenen	Carvone	2,4007	-0,1775
Koolwaterstof-sesquiterpenen	Caryophyllene	2,7564	0,1783
Zuurstofbevattende sesquiterpenen	Valeranone	3,3063	0,7281

Het bovenstaande model is ontwikkeld voor de beschrijving van één component in kooldioxide. Hoe kan men nu het model toepassen voor een mengsel van terpenen? Hierbij wordt uitgegaan van een quasi-binair systeem: het mengsel wordt beschouwd als een zuivere component, waarvoor een eenduidig verband afgeleid kan worden tussen de dampspanning en de bijbehorende temperatuur.

Hiervoor wordt uitgegaan van de door Clapeyron in 1834 ontwikkelde exacte relatie tussen de dampdruk en de bijbehorende temperatuur:

$$\frac{dp^{vap}}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot (v_g - v_l)}$$

met p^{vap} = dampspanning;

T = absolute temperatuur;
 λ = verdampingswarmte;
 v_g, v_l = molaire volume van respectievelijk de gas- en vloeistoffase.

Clausius modificeerde deze vergelijking en leidde aldus de bekende Clausius-Clapeyron vergelijking af. Bij gematigde temperatuur en druk (dus niet te dicht bij het kritische punt) kan het volume van de vloeistoffase verwaarloosd worden ten opzichte van het volume van de gasfase. Verder wordt dan aangenomen dat de gasfase beschreven kan worden volgens de ideale gaswet:

$$v_g = R \cdot T / p^{\text{vap}}$$

De verdampingswarmte is niet te dicht bij het kritische punt slechts weinig afhankelijk van temperatuur en druk. Over een bepaald traject kan men de verdampingswarmte onafhankelijk veronderstellen van temperatuur en druk. Met deze aannames kan de exacte vergelijking van Clapeyron geïntegreerd worden, waardoor men de volgende vergelijking krijgt:

$$\ln \frac{p_2^{\text{vap}}}{p_1^{\text{vap}}} = - \frac{\lambda}{R} \cdot \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

Indien dus twee punten van de kooklijn bekend zijn, kan men andere punten van de kooklijn hiermee voorspellen over een beperkt temperatuurs- en druktraject. Bij meerdere punten van de kooklijn bepaald men meestal door middel van lineaire regressie het volgende verband:

$$\log p^{\text{vap}} = A - B/T$$

Na vergelijking van beide relaties volgt hieruit de waarden van de constanten A en B:

$$A = (\log e) \cdot \left[\ln p_1^{\text{vap}} + \frac{\lambda}{R \cdot T_1} \right]$$

$$B = (\log e) \cdot \lambda / R$$

Als de verschillende componenten in een mengsel geen andere interacties dan de normale interacties tussen de componenten vertonen, hetgeen meestal het geval is bij gelijksoortige verbindingen, dan kan men het mengsel ideaal beschouwen. De verdampingswarmte van het mengsel bij een bepaalde temperatuur (T_1) is dan de som van de quotiënten van de molfracties (x_i) en de verdampingswarmte (λ_i) van elk afzonderlijke component (i) bij temperatuur T_1 :

$$\lambda_m(T_1) = \sum x_i \cdot \lambda_i(T_1)$$

Voor een mengsel kunnen dan de constanten A en B berekend worden uit de waarden van de afzonderlijke componenten. Afgeleid kan dan worden:

$$A_m = \frac{1}{T_1} \cdot B_m + \log (\sum x_i \cdot p_{i1}^{\text{vap}}) \quad \text{en} \quad B_m = \sum x_i \cdot B_i$$

Voor de bepaling van de dampspanning van de munt-olie wordt uitgegaan van een ideaal gedrag. Eerst dient de samenstelling in massafracties, zoals gegeven is op pagina 18, omgezet te worden in molfracties. Voor elke

component afzonderlijk is daarna de kooklijn beschreven met behulp van de dampspanningsgegevens uit de tabellen 3 en 4 (Tabel 9). De toegepaste vergelijking wordt dan:

$$\log p^{\text{vap}} = A - B/T$$

met p^{vap} = dampdruk van de (pseudo)-enkelvoudige stof in Pa;
 T = bijbehorende evenwichtstemperatuur in K;
 A = 10,77798
 B = 2783,107

De constanten A en B zijn bepaald bij $T_1=410$ K. Deze temperatuur is ongeveer het gemiddelde van alle uiterste temperaturen, waarbij nog dampspanningen bekend zijn van de gewenste componenten en deze temperatuur valt tevens midden in het temperatuurstraject van de belangrijkste component van muntolie, namelijk menthol.

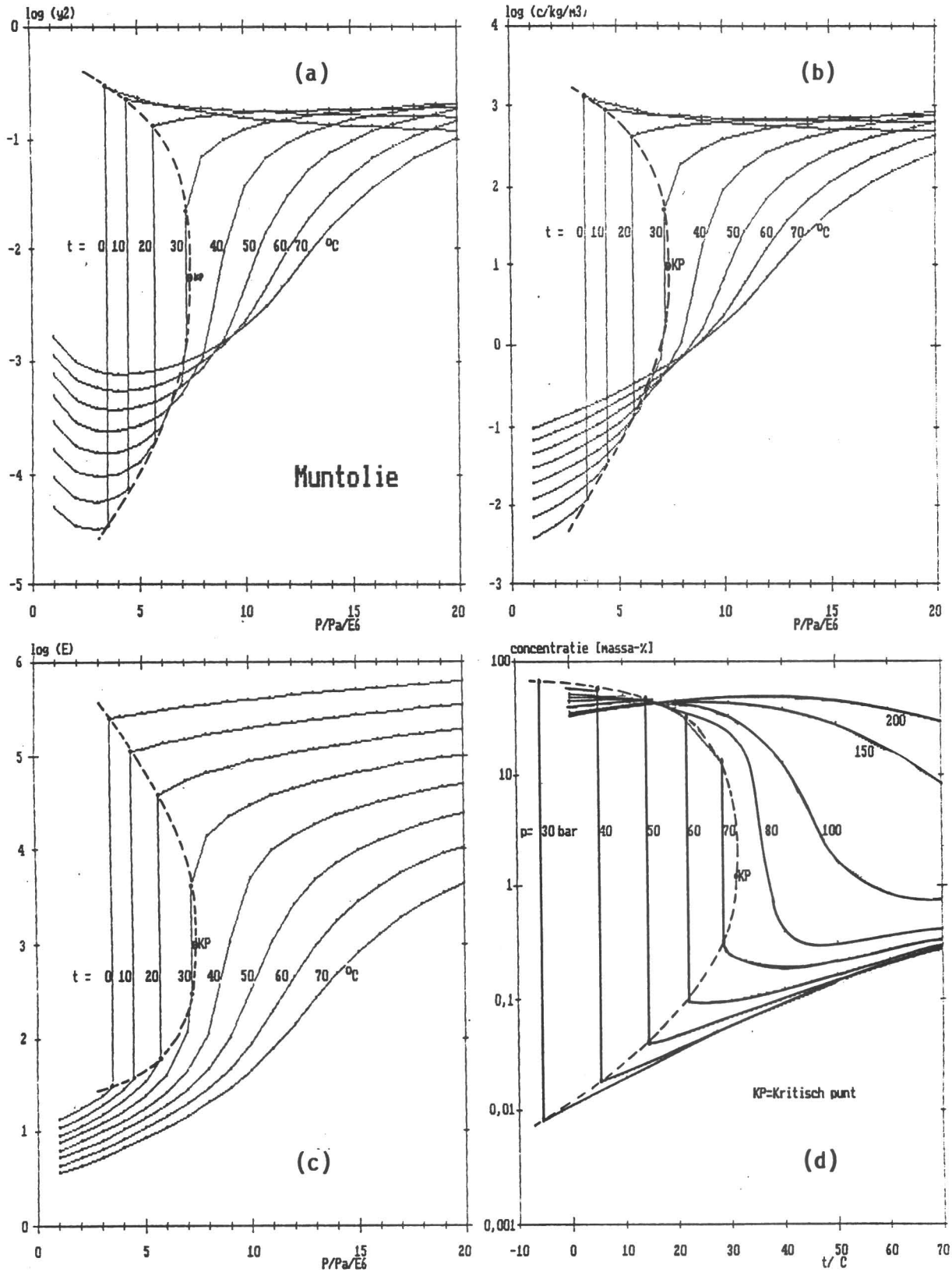
Tabel 9: Samenstelling en dampdrukcurven van de terpenen uit het modelmengsel voor munt-olie; Gemiddelde molmasa munt-olie = 158,30 kg/kmol.

Componenten	massa-%	mol-%	A	B
1. α -Pinene	0,8	0,93	10,00219	2138,014
2. β -Pinene	1,9	2,21	10,20303	2239,389
3. 1,8-Cineole	6,3	6,47	10,14255	2300,735
4. Limonene	2,5	2,90	10,12414	2295,823
5. Piperitone	0,4	0,42	10,48439	2764,613
6. Isomenthone	2,9	2,98	10,92825	2791,866
7. Neomenthol	3,9	4,00	10,75997	2791,104
8. Pulegone	0,8	0,83	10,77595	2816,887
9. Menthofuran	4,1	4,32	10,66283	2651,374
10. Menthone	13,3	13,65	10,69964	2743,604
11. Menthol	51,7	52,36	11,00075	2912,198
12. Menthyl acetate	7,4	5,91	10,69235	2839,542
13. β -Caryophyllene	2,7	2,09	10,42057	2905,329
14. Viridiflorol	1,3	0,93	9,60	2801,8

Op overeenkomstige wijze wordt de waarde van γ in de formule van de enhancement-factor bepaald. Dus als een som van de quotiënten van de molfracties en de waarde van γ voor een bepaalde groep van componenten. In het geval van het modelmengsel voor munt-olie wordt dit dan:

Klasse van terpenen	Componenten	mol-%	γ -groep	γ -bijdrage
Menthol-achtige terpenen	7, 11	56,36	0,0000	0,00000
Koolwaterstof-monoterpenen	1,2,4	6,04	-0,7910	-0,04778
Zuurstofbevattende monoterpenen	3,5,6,8,9,10,12	34,58	-0,1775	-0,06137
Koolwaterstof-sesquiterpenen	13	2,09	0,1783	0,00373
Zuurstofbevattende sesquiterpenen	14	0,93	0,7281	0,00677
TOTAAL :				-0,09865

Figuur 35: De oplosbaarheid en enhancement-factoren van munt-olie in kool-dioxide bij diverse drukken en temperaturen.



In de literatuur zijn geen gegevens bekend van de oplosbaarheid van muntolie in kooldioxide bij hoge drukken. Een verificatie van het bovenstaande model is dus niet mogelijk voor muntolie. Om een indruk te krijgen van het verloop van het model zijn oplosbaarheden en enhancementfactoren berekend met het model bij diverse temperaturen en drukken. De berekende waarden zijn grafisch weergegeven in figuur 35. Indien men figuur 35a vergelijkt met het algemene beeld geschetst in figuur 25, dan vertonen beide figuren vooral in het lage oplosbaarheidsgebied veel overeenkomst.

Figuur 35d kan men het beste vergelijken met de oplosbaarheid van naftaleen in massa-% als functie van de temperatuur (Figuur 14, p. 32). Hieruit volgt dat het gebied van hoge concentraties (voornamelijk de oplosbaarheid in vloeibaar kooldioxide) weinig overeenkomsten vertoont. De oplosbaarheid zal in werkelijkheid lager zijn dan de met het model berekende waarden. Dit is eenvoudig te verklaren. In dit gebied is de waarde van de enhancement-factor 10^4 of hoger (Figuur 35c). Bij de bepaling van de coëfficiënten van het model zijn geen enhancement-factoren gebruikt met zulke hoge waarden. Men is dus bezig met extrapoleren, dat eigenlijk niet mogelijk is, omdat het model op te weinig meetgegevens is gebaseerd. Bij het gebruik van het model moet men hiermede rekening houden.

Verder hebben zowel Mathias et al. [1986] als Di Giacomo et al. [1989] metingen verricht aan mengsel die overeenkomsten vertonen met Lemonolie. Zij hebben oplosbaarheidsmetingen verricht aan mengsel van limonene en citral met in sommige gevallen een sesquiterpeen. Volgens bovenstaande model zijn voor deze systemen de oplosbaarheden berekend, waarbij uitgegaan is van:

1. de enhancement-factoren, zoals berekend zijn op basis van de oplosbaarheden van menthol en welke gecorrigeerd zijn voor de groepsbijdrage van de diverse terpeen-fracties;
2. de dampspanningen gemiddeld zijn volgens bovengenoemde ideale gedrag van het mengsel;
3. de sesquiterpeen wordt gelijk gesteld aan β -caryophyllene;
4. het gebruikte model voor de berekening van de molfractie in de gasfase is dan:

$$y_2 = \frac{p_2^{\text{vap}}}{p} \cdot E$$

De resultaten van deze berekeningen staan vermeld in tabel 10. Uit tabel 10 blijkt dat in een aantal gevallen de overeenkomst tussen de experimentele en de berekende waarde goed is, terwijl in sommige gevallen het verschil tussen beide waarden een factor twee bedraagt. Dit zijn echter niet alleen afwijkingen die door het model worden veroorzaakt, maar ook (gedeeltelijk) door de fouten in de meetresultaten. Zo vinden Mathias et al. [1986] in een vergelijkbaar mengsel van limonene en citral in een molverhouding van 77,5 tot 22,5 bij $\pm 50^\circ\text{C}$ en 9,49 MPa een totale molfractie in de fluïde fase, die ongeveer twee maal zo hoog is dan de gevonden molfractie van Di Giacomo et al. [1989]. Op basis van deze resultaten kan geconcludeerd worden dat het hiervoor beschreven model de oplosbaarheden van etherische oliën in kooldioxide voldoende nauwkeurig beschrijven voor het ontwerpen van een extractie-proces van muntplanten met superkritische kooldioxide.

Tabel 10: Vergelijking van berekende en gemeten molfracties van modelsystemen voor lemon-olie in de fluïde fase van kooldioxide.

Voeding	mol-%	T [°C]	P [MPa]	p ^{vap} [kPa]	ρ_r	log E	y in mol-%	
							Cal.	Exp.
<i>Lit.: Mathias et al. [1986]:</i>								
75 % Limonene 25 % Citral	77,02 22,98	49,8	9,49	0,859	0,727	1,684	0,437	0,824
Ibid	"	60,2	10,32	1,438	0,677	1,502	0,443	0,737
Ibid	"	81,0	10,62	3,666	0,524	1,123	0,372	0,582
82 % Limonene 15 % Citral 3 % Sesquiterp.	60,19 13,78 2,05	50,0	9,75	0,941	0,778	1,751	0,544	1,353
Ibid	"	60,1	10,31	1,551	0,677	1,467	0,440	0,750
Ibid	"	80,4	10,38	3,863	1,064	0,970	0,347	0,564
<i>Lit.: Di Giacomo et al. [1989]:</i>								
Limonene Citral	77,5 22,5	50,1	9,49	0,875	0,721	1,757	0,428	0,408
Limonene Citral	97,2 2,8	50,1	9,5	1,080	0,723	1,652	0,403	0,461
Limonene Citral	77,6 22,4	50,1	9,65	0,877	0,755	1,827	0,494	0,404
Limonene Citral	2,8 97,2	50,1	10,0	0,100	0,834	2,406	0,226	0,135
Limonene Citral	77,9 22,1	50,1	10,0	0,880	0,834	1,987	0,692	1,777

3.5. THERMODYNAMISCHE BESCHRIJVING VAN KOOLDIOXIDE

Uit bovenstaande paragrafen volgt dat de dichtheid van het superkritische fluïd in alle correlaties een belangrijke rol speelt. Hiervoor kunnen experimentele dichtheden voor gebruikt worden, zoals deze vermeld worden in de literatuur. Een tweetal tabellenboeken zijn bijvoorbeeld de IUPAC-tabel voor kooldioxide [Angus et al., 1983] en een uitgave van L'Air Liquide [1976].

Het is echter ook mogelijk om deze dichtheden te berekenen met behulp van een toestandsvergelijking. Er zijn veel mogelijke toestandsvergelijkingen,

die het P-V-T gedrag van een zuivere stof goed beschrijven, indien men niet te dicht bij het kritische punt komt. Er zijn weinig toestandsvergelijkingen die het P-V-T gedrag in de buurt van het kritische punt goed beschrijven. Echter bij eerdere berekeningen is goede ervaring opgedaan met de Benedict-Webb-Rubin toestandsvergelijking (BWR-EOS) [Straver, 1990b].

De BWR-EOS is de meest bekende modificatie van de viriaalvergelijking, die omgewerkt is tot een analytische toestands-vergelijking. De BWR-EOS uitgedrukt in termen van molaire dichtheid (ρ) is dan:

$$p = RT\rho + (B_0RT - A_0 - C_0/T^2)\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + (c\rho^3/T^2)(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2)$$

De BWR-EOS en zijn modificaties worden veelal gebruikt in de aardgas- en aardolie-industrie voor lichte koolwaterstoffen en voor een aantal algemeen gebruikte gassen. Het gebruik van de vergelijking beperkt zich tot apolaire moleculen. Hoewel de vergelijking acht coëfficiënten heeft kunnen zowel de vloeistof- als gas-eigenschappen van de componenten en hun mengsels zeer nauwkeurig voorspeld worden. In het algemeen kunnen de drukken voorspeld worden binnen een half procent afwijking ten opzichte van de werkelijke waarde.

De acht constanten in deze vergelijking worden vooraf bepaald uit de damp-vloeistof en/of de P-V-T gegevens van de betrokken zuivere stof(fen). Voor het nauwkeurig bepalen van de acht coëfficiënten zijn dus veel gegevens nodig, waardoor de vergelijking maar bruikbaar is voor een beperkt aantal componenten. Echter de BWR-EOS is in het algemeen veel nauwkeuriger dan bijvoorbeeld de toestandsvergelijking van Redlich-Kwong. Gezien de steeds snellere computers tegenwoordig wordt het aantrekkelijk de BWR-EOS toe te gaan passen voor meerdere componenten.

De coëfficiënten van de BWR-EOS berekend uit een bepaalde set van experimentele waarden mag niet verwisseld worden met coëfficiënten uit een andere set. Een bepaalde set van coëfficiënten benadert het fysische gedrag van een component in een bepaald druk en temperatuur interval goed, maar de berekende waarden kunnen buiten dit gebied sterk afwijken. In tabel 11 worden een drietal sets van coëfficiënten gegeven. De waarden voor de

Tabel 11: De coëfficiënten van de BWR-EOS voor de zuivere component kooldioxide; De gasconstante is: $R=8314,34 \pm 0,35$ J/K.kmol [Weast en Lide, 1989].

Coëfficiënt	Cullen en Kobe [1955]	Orye [1969]	Bishnoi et al. [1974]	eenheid
B_0	$4,99101 \cdot 10^{-2}$	$4,991091 \cdot 10^{-2}$	$3,2014927 \cdot 10^{-2}$	(m ³ /kmol)
A_0	$2,77369 \cdot 10^5$	$2,773799 \cdot 10^5$	$1,8610465 \cdot 10^5$	(m ³ /kmol) ² Pa
C_0	$1,40403 \cdot 10^{10}$	$1,408219 \cdot 10^{10}$	$1,7836042 \cdot 10^{10}$	(m ³ /kmol) ² K ² Pa
b	$7,21045 \cdot 10^{-3}$	$4,124070 \cdot 10^{-3}$	$6,2536078 \cdot 10^{-3}$	(m ³ /kmol) ²
a	$1,38627 \cdot 10^4$	$1,386344 \cdot 10^4$	$2,4525569 \cdot 10^4$	(m ³ /kmol) ³ Pa
α	$8,47 \cdot 10^{-5}$	$8,466749 \cdot 10^{-5}$	$4,8784066 \cdot 10^{-5}$	(m ³ /kmol) ³
c	$1,51157 \cdot 10^9$	$1,511650 \cdot 10^9$	$1,9259978 \cdot 10^9$	(m ³ /kmol) ³ K ² Pa
γ	$5,394 \cdot 10^{-3}$	$5,393795 \cdot 10^{-3}$	$4,2808218 \cdot 10^{-3}$	(m ³ /kmol) ²

coëfficiënten zijn zodanig omgezet dat men de druk (p) in Pa, de dichtheid (ρ) in kmol/m³ en de temperatuur (T) in K moet invullen in de BWR-EOS.

Voor een vergelijking van de coëfficiënten zijn een aantal dichtheden berekend bij drukken en temperaturen die veelvuldig voorkomen in een superkritische extractie met kooldioxide. Deze dichtheden worden in tabel 12 vergeleken met literatuurwaarden [L'Air liquide, 1976]. Uit tabel 12 volgt dat het kritische punt niet zo goed wordt benaderd. Echter iets naast het kritische punt krijgt men al een behoorlijke verbetering. Nog iets verder van het kritische punt af zijn vooral de voorspellingen van de gasfase beter dan de vloeistoffase. Verder was het niet mogelijk in sommige gevallen een dichtheid te voorspellen van de vloeistoffase met de coëfficiënten van Cullen en Kobe [1955]. Nabij het kritische punt blijkt de druk niet sterk te veranderen bij wijzigende temperatuur en dichtheid. Hierdoor blijkt voor vooral de gasfase dat er geen dichtheden (goed) te voorspellen zijn in het temperatuurgebied: $T_c = \pm 0,5^\circ\text{K}$. Met andere woorden de BWR-EOS kan binnen de grenzen van de nauwkeurigheid, die vereist wordt bij het ontwerpen van een plant, toegepast worden. In dit ontwerp zal gebruik gemaakt worden van de coëfficiënten van Bishnoi et al. [1974].

De waarden van de dichtheden in tabel 12 op de kooklijn en in het kritische punt zijn bepaald door het invullen van bekende dampdrukken bij de overeenkomstige temperatuur. Hierin kunnen kleine afwijkingen optreden ten opzichte van de waarden die men kan voorspellen met een toestandsvergelijking. Indien men gebruik maakt van de voorwaarden voor het kritische punt:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_{T_c} = \left[\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right]_{T_c} = 0$$

dan zijn de afwijkingen geringer ten opzichte van literatuurwaarden [L'Air Liquide, 1976]:

$$\begin{array}{lll} P_{c,\text{lit}} = 73,825 \text{ bar} & \text{en} & P_{c,\text{Bishnoi}} = 74,20 \text{ bar} \\ T_{c,\text{lit}} = 304,21 \text{ K} & \text{en} & T_{c,\text{Bishnoi}} = 304,55 \text{ K} \\ \rho_{c,\text{lit}} = 10,54 \text{ kmol/m}^3 & \text{en} & \rho_{c,\text{Bishnoi}} = 10,10 \text{ kmol/m}^3 \end{array}$$

Een voordeel van het toepassen van een toestandsvergelijking is het kunnen berekenen van een dichtheid van een gas- en vloeistoffase bij een willekeurige combinatie van druk en temperatuur. Bij het gebruik van tabellen moet men dan vaak interpoleren tussen twee of meer waarden. In de buurt van het kritische punt verandert de dichtheid in het algemeen snel. In de tabellen zijn in de buurt van het kritische punt de gehanteerde stapgrootte te breed voor een goede (linaire) interpolatie. Er kunnen dus forse afwijkingen optreden. Een ander voordeel van het gebruik van een analytisch oplosbare toestandsvergelijking is de mogelijkheid om met behulp van exacte thermodynamische vergelijkingen andere formules af te leiden om de enthalpie en entropie te berekenen. Zo'n afleiding wordt onder andere gegeven door Straver [1990b]. Hierbij worden de enthalpie en entropie berekend ten opzichte van een ideaal gasgedrag. Voor de enthalpie- en entropie-functies van de ideale gastoestand kunnen de vergelijkingen gebruikt worden, welke zijn afgeleid door Passat en Danner [1972].

Tabel 12: Het vergelijken van de met de BWR-EOS berekende dichtheden ten opzichte van literatuurwaarden van L'Air liquide [1976]; Legenda: KP=kritisch punt; l=vloeistoffase; g=gasfase; sf=superkritische fase; sp=sublimatiepunt.

fase	p [MPa]	T [K]	molaire dichtheden [kmol/m ³] en hun afwijkingen							
			Lit.		Cullen [1955]		Orye [1969]		Bishnoi [1974]	
			ρ		ρ	%	ρ	%	ρ	%
KP	7,3825	304,21	10,543	4,731	-55,12	13,788	30,78	12,490	18,47	
l	7,2110	303,15	13,443	-	-	14,450	7,49	13,669	1,68	
g	7,2110	303,15	7,988	4,633	-42,0	8,043	0,69	7,804	-2,30	
l	5,7288	293,15	17,638	-	-	17,356	-1,60	17,744	0,60	
g	5,7288	293,15	4,390	3,699	-15,73	4,441	1,16	4,386	-0,09	
l	10,00	303,15	17,528	7,137	-59,28	17,213	-1,80	17,630	0,58	
g	5,00	303,15	2,817	2,703	-4,03	2,842	0,90	2,820	0,11	
sf	20,00	333,15	16,432	9,795	-40,39	16,247	-1,13	16,558	0,76	
sf	5,00	333,15	2,233	2,190	-1,91	2,242	0,43	2,227	-0,28	
sp	0,1013	194,65	0,0639	0,0640	0,13	0,0640	0,16	0,0641	0,31	

Passat en Danner [1972] hebben voor de bepaling van waarden voor de ideale enthalpie, entropie en warmtecapaciteit van 89 verbindingen gebruik gemaakt van een drietal thermodynamisch consistente polynomen. De constanten van deze vergelijkingen zijn bepaald uit meetgegevens door de afwijkingen van de drie grootheden simultaan te minimaliseren. Een fout-analyse toont aan dat de thermodynamische consistentie gebruikt kan worden en uitstekende resultaten oplevert voor de drie eigenschappen. Passat en Danner [1972] zijn uitgegaan uit van een polynoom voor de empirische relatie van de ideale enthalpie als functie van de absolute temperatuur:

$$H^{id} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5$$

Hieruit valt de empirische en thermodynamisch consistente relatie voor de ideale entropie als functie van de temperatuur:

$$S^{id} = B \cdot \ln T + 2CT + \frac{3}{2}DT^2 + \frac{4}{3}ET^3 + \frac{5}{4}FT^4 + G$$

De graad van deze polynomen werd gekozen door een soort evenwicht te vinden tussen de gewenste nauwkeurigheid, door termen eraan toe te voegen, en de toenemende complexiteit van de vergelijking, indien het aantal termen toeneemt. In het geval van kooldioxide werden door Passat en Danner [1972] de coëfficiënten bepaald uit de literatuurgegevens van kooldioxide. Daubert [1985] geeft voor kooldioxide andere coëfficiënten, die de literatuurwaarden van de ideale enthalpie en entropie beter beschrijven. De waarden voor de coëfficiënten zijn voor het temperatuurgebied van -175 tot 1200°C:

$$\begin{aligned} A &= 11113,744 \text{ J/kg} & B &= 479,107 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \\ C &= 0,762159 \text{ J/kg}\cdot\text{K}^2 & D &= -3,59392 \cdot 10^{-4} \text{ J/kg}\cdot\text{K}^3 \\ E &= 8,4744 \cdot 10^{-8} \text{ J/kg}\cdot\text{K}^4 & F &= -5,7752 \cdot 10^{-12} \text{ J/kg}\cdot\text{K}^5 \\ G &= 2719,180 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \end{aligned}$$

Voor coëfficiënten uitgedrukt in *per kmol* dienen de bovenstaande coëfficiënten in *per kg* vermenigvuldigd te worden met de molmassa van kooldioxide: 44,010 kg/kmol [L'Air liquide, 1976].

Bij het volledig uitwerken van de exacte thermodynamische vergelijkingen met de BWR-EOS en bovenstaande ideale gasfuncties krijgt men de volgende de enthalpie-functie:

$$\begin{aligned}
 h(p,T) - h^{id}(p_0,T_0) = & B(T-T_0) + C(T^2-T_0^2) + D(T^3-T_0^3) + E(T^4-T_0^4) \\
 & + F(T^5-T_0^5) + (B_0RT - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2})\rho + (bRT - \frac{3}{2}a)\rho^2 + \frac{5}{3}a\alpha\rho^5 \\
 & + \frac{c\rho^2}{T^2} \cdot (3 \cdot \frac{1 - \exp(-\gamma\rho^2)}{\gamma\rho^2} - \frac{1}{2}\exp(-\gamma\rho^2) + \gamma\rho^2\exp(-\gamma\rho^2))
 \end{aligned}$$

en voor de entropie-functie:

$$\begin{aligned}
 s(p,T) - s^{id}(p_0,T_0) = & B \cdot \ln \frac{T}{T_0} + 2C(T-T_0) + \frac{3}{2}D(T^2-T_0^2) + \frac{4}{3}E(T^3-T_0^3) \\
 & + \frac{5}{4}F(T^4-T_0^4) - (B_0R + \frac{2C_0}{T^3})\rho - \frac{bR}{2}\rho^2 \\
 & + \frac{2c\rho^2}{T^3} \cdot (\frac{1 - \exp(-\gamma\rho^2)}{\gamma\rho^2} - \frac{1}{2}\exp(-\gamma\rho^2)) - R \cdot \ln [\rho \cdot \frac{RT_0}{p_0}]
 \end{aligned}$$

De exergie van een proces kan dan berekend worden met:

$$\epsilon(p^0, T^0) = [h(p,T) - h(p^0, T^0)] - T^0 \cdot [s(p,T) - s(p^0, T^0)]$$

met p^0 en T^0 de druk en temperatuur van het referentiepunt bij een exergie-analyse. Hiervoor wordt in de regel respectievelijk 1 bar en 25°C genomen.

Ter vergelijking zijn een aantal temperaturen en drukken gekozen, die bij benadering ook voorkomen in een superkritische extractie met kooldioxide. Hierbij worden de berekende waarden voor de enthalpie, entropie en exergie vergeleken met literatuurwaarden [L'Air Liquide, 1976]. De in de literatuur genoemde 'absolute' enthalpie en entropie zijn berekend ten opzichte van een referentiepunt. Dit referentiepunt komt in eerste instantie niet overeen met de gekozen referentie in de BWR-EOS. De berekende waarden dienen dus gecorrigeerd te worden om ze in overeenstemming te brengen met de literatuur. Gekozen is voor een punt, welke ongeveer overeenkomt met de meest gehanteerde condities in een extractie onder hoge druk. Bij een druk van 100 bar en een temperatuur van 40°C krijgt men:

Literatuur [L'Air Liquide, 1976]:

$$\begin{aligned}
 \rho &= 14,236 \text{ kmol/m}^3 \\
 h^0 &= 27141,2 \text{ kJ/kmol} \\
 s^0 &= 152,80 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}
 \end{aligned}$$

Berekend met de BWR-EOS:

$$\begin{aligned}
 \rho &= 14,235 \text{ kmol/m}^3 \\
 h^0 &= -8623,9 \text{ kJ/kmol} \quad \rightarrow \text{verschil} = 35765,2 \\
 s^0 &= -156,99 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \quad \rightarrow \text{verschil} = 309,79
 \end{aligned}$$

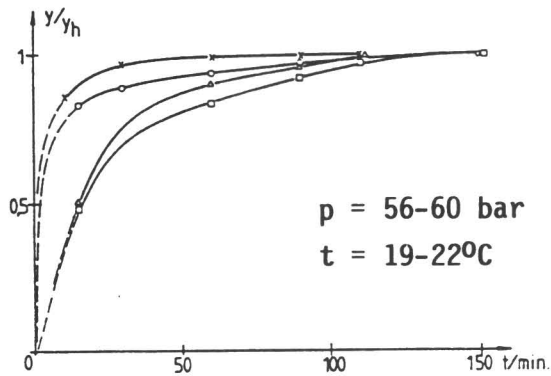
Bij de berekende waarden voor enthalpie en entropie worden dan steeds deze verschillen bij opgeteld. Het resultaat van een aantal voorbeeld berekeningen staan vermeld in tabel 13. Uit de tabellen volgt dat de beschrijving van kooldioxide met behulp van de BWR-EOS meer dan voldoende is voor het ontwerpen van processen.

Tabel 13: Vergelijking van berekende waarden met functie afgeleid van de BWR-EOS en literatuur-waarden voor de enthalpie, entropie en exergie.

<i>ENTHALPIE [kJ/kmol]</i>						
fase	p [bar]	T [°C]	literatuur	berekend	verschil	percentage
g	30	10	33378	33388	10,4	0,03
l	60	10	23128	23144	16,3	0,07
sf	40	40	34431	34500	67,6	0,20
sf	200	40	25493	25560	66,8	0,26
sf	40	70	35980	36111	131,4	0,37
sf	200	70	28691	28720	28,1	0,10
l	72,11	30	26796	26726	-69,3	-0,26
g	72,11	30	29372	29515	142,9	0,49

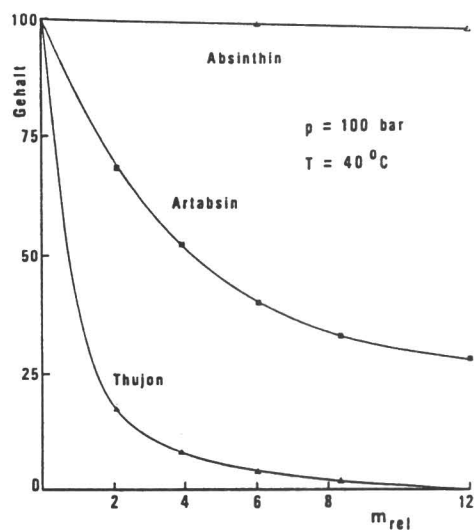
<i>ENTROPIE [kJ/kmol·K]</i>						
fase	p [bar]	T [K]	literatuur	berekend	verschil	percentage
g	30	10	179,02	179,06	0,049	0,03
l	60	10	140,13	140,21	0,081	0,06
sf	40	40	180,68	180,89	0,214	0,12
sf	200	40	145,69	145,92	0,226	0,16
sf	40	70	185,48	185,81	0,328	0,18
sf	200	70	155,50	155,54	0,032	0,02
l	72,11	30	152,32	152,10	-0,219	-0,14
g	72,11	30	160,81	161,29	0,487	0,49

<i>EXERGIE [kJ/kmol]</i>						
fase	p [bar]	T [K]	literatuur	berekend	verschil	percentage
g	30	10	8070,94	8071,95	1,01	0,01
l	60	10	9416,67	9414,12	-2,55	-0,03
sf	40	40	8630,84	8639,88	9,04	0,10
sf	200	40	10123,73	10128,22	4,49	0,04
sf	40	70	8745,79	8784,85	39,06	0,45
sf	200	70	10395,26	10419,27	24,01	0,23
l	72,11	30	9449,35	9450,62	1,27	0,01
g	72,11	30	9494,51	9497,58	3,06	0,03

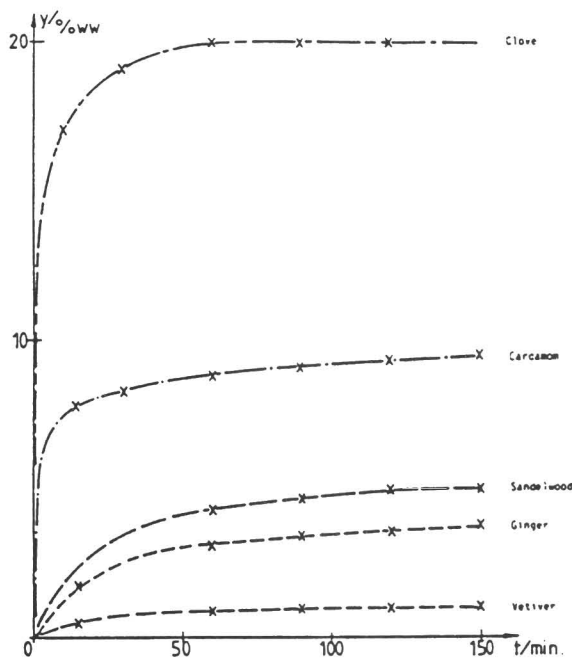


Figuur 36: Relatieve opbrengst extract als functie van de extractietijd bij extractie met vloeibare kooldioxide [Naik et al., 1989].

- x Kruidnagels (Eugenia caryophyllus)
- o Kardemom (Elettaria cardamum)
- Gember (Zingiber officinale L.)
- Δ Vetiver (Vernonia zizanioides)



Figuur 37: Het extractieverloop van de belangrijkste componenten in Alsem met superkritische kooldioxide als functie van een relatieve hoeveelheid gas [Gerard en Stahl, 1983].



Figuur 38: De opbrengst [% massa-massa] als functie van de extractietijd bij extractie met vloeibaar kooldioxide (56-60 bar; 19-22°C) voor vijf verschillende soorten plantmateriaal. De bereikte opbrengsten is in alle gevallen bijna maximaal (zie figuur 36) [Naik et al., 1989].

4. STOFOVERDRACHT EN MASSATRANSPORTMODEL

4.1. INLEIDING

Wanneer men de algemene literatuur over superkritische extractieprocessen bestudeert en er worden waarden gegeven over specifieke oplosmiddelstromen, dan zijn deze waarden ofwel aangenomen ofwel worden ze uit experimentele waarden gemiddeld. Deze waarden zijn zeer belangrijke parameters in het ontwerpen van een extractieproces. Echter het aantal bekende waarden voor deze parameters is in de literatuur laag. Alleen voor specifieke toepassingen zijn transportgrootheden gemeten. In een ontwerpfase wil men liever de parameters schatten via een model. De solvent consumptie en de extractietijd worden beïnvloed door het massatransport. Daarom is het nodig een driedimensionaal probleem te optimaliseren. Dit betekent: Hoe bereikt men de hoogste oplosbaarheid (maximale belading van het oplosmiddel) in een zo kort mogelijke tijd bij de gegeven thermodynamische condities in de extractor.

Om tot een model te komen zal eerst ingegaan worden op algemene trends bij superkritische extracties om zo het massatransport te verduidelijken. Hierdoor kan men het op te zetten model vergelijken met al bestaande modellen. Dit model kan dan dienen om de kennis van het proces voor het optimaliseren te vergroten.

Gezien de aard van het beginproduct wordt uitgegaan van een semi-batch extractie, waarbij het superkritische fluïd stroomt door een bed van het te extraheren materiaal. Het solvent wordt dan continu geregenereerd, nadat de opgeloste stoffen zijn verwijderd. Een typisch extractieplaatje van een semi-batch proces wordt gegeven in figuur 36. In figuur 36 wordt de verhouding van de opbrengst en de maximale opbrengst aan aromatische producten uitgezet tegen de extractietijd voor een viertal verschillende planten. Naik et al. [1989] vonden, dat de lijnen van figuur 36 niet beschreven konden worden met een eenvoudige exponentionele functie, zoals bijvoorbeeld:

$$y=1-a \cdot \exp(-kt).$$

Om het massatransportgedrag van zo'n extractie te bestuderen wordt in de literatuur voornamelijk de extractie van oliehoudende zaden bestudeerd. Deze extractie vertoont veel overeenkomst met de extractie van aromacomponenten uit plantmateriaal. In beide voornoemde extracties mag namelijk destructie van het plantmateriaal plaatsvinden. Dit in tegenstelling tot bijvoorbeeld de extractie van cafeïne uit koffiebonen. De koffiebonen moet gedurende de extractie intact blijven. Dit vereist een ander transportmodel [Brunner, 1984].

De parameters, die voornamelijk het massatransport en de stofoverdracht bepalen, zijn:

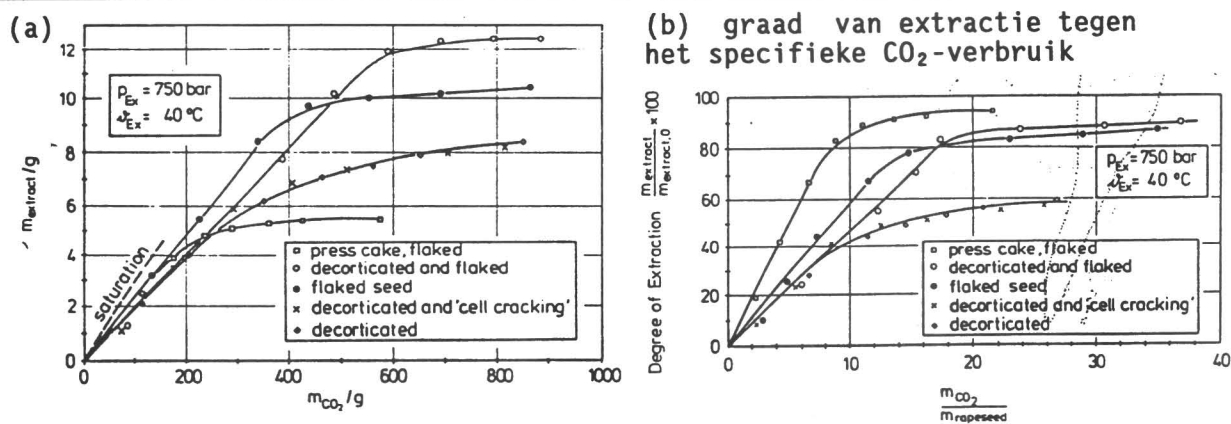
1. Vochtigheidsgraad plantmateriaal;
2. Oplosbaarheid van de te extraheren materiaal;
3. Voorbewerking plantmateriaal;
4. Druk en temperatuur;
5. Afmetingen van het extractie bed.

De invloed van de vochtigheidsgraad van het plantmateriaal zal in dit ontwerp buiten beschouwing gelaten worden. De oplosbaarheid van de verschillende componenten heeft invloed op het extractieverloop, zoals een onderzoek van Gerard en Stahl [1983] aantoonde. Naast de oplosbaarheid van thujone, artabsin en absinthin (zie figuur 21; p. 43) hebben Gerard en Stahl [1983] het extractieverloop bepaald. De best oplosbare component wordt beter geëxtraheerd dan de andere componenten (Figuur 37). Dit verschil is voornamelijk van belang bij stoffen die sterk verschillen in oplosbaarheid. Bij dit ontwerp wordt uitgegaan van een oplosbaarheid, waarbij het extract behandeld wordt als één component. Dit effect van verschil in oplosbaarheid wordt dus niet meegenomen.

Naik et al. [1989] kwamen tot de conclusie dat de extractie kinetiek voornamelijk bepaald werd door totale extractie-opbrengst. Zij kwamen tot hun uitspraak na een nadere bestudering van figuur 38: Als de opbrengst hoog is, dan is de oplosbaarheid hoog en daardoor zal de drijvende kracht van het massatransport groot zijn. Deze uitspraak is natuurlijk alleen correct als de transportcoëfficiënten voor al de materialen hetzelfde zijn. Een beter inzicht in de extractie wordt echter gegeven door figuur 36.

Het voorbereiden van plantmateriaal is vooral noodzakelijk bij de extractie van componenten, welke zich "dieper" in het plantmateriaal bevinden, zoals de olie in oliehoudende zaden. Bij oliehoudende zaden is het noodzakelijk de cellen open te breken om de olie naar buiten te brengen en om de diffusieafstanden te verkleinen. Het effect van verschillende vormen van bewerking van zaden heeft invloed op de benodigde hoeveelheid extractie-middel en op de opbrengst aan olie (Figuur 39).

Figuur 39: Hogedruk extractie met kooldioxide van op verschillende methoden behandelde raapzaad [Egger et al., 1985].



De extractiecurven komen overeen met het normale beeld. In het begin neemt de opbrengst lineair toe. Deze lineariteit komt bijna overeen met de ideale extractiecurve, welke bepaald is uit fase-evenwichtsberekeningen (Figuur 39a). In alle gevallen wordt aan het begin van de extractie een belading verkregen van 2,3 tot 2,5% tegen de berekende waarde van 3%. Gedurende deze beginperiode is waarschijnlijk een overvloed aan extraheerbare olie aan en op het oppervlak van het plantmateriaal, zodat het superkritische vloeistof verzadigd wordt met olie. Daarna vindt er een snellere terugval van de

extractiesnelheid plaats, wat veroorzaakt wordt door de uitputting van deze continue buitenlaag. Wanneer alle olie aan het oppervlak is geëxtraheerd hangt de snelheid van extractie af van de diffusie van de olie naar het oppervlak uit het binnenste van de plantmatrix.

Een ander oorzaak van de afname van de extractie-opbrengst is een kenmerk van batch-extractieproces. Aan het begin van een extractie wordt het solvent (bijna) volledig verzadigd. Echter na verloop van tijd is de extractie van de onderste lagen compleet. Dit is te zien in figuur 40. Hierin wordt de belading van het solvent uitgezet tegen de bedhoogte bij de extractie van raapzaad met kooldioxide. Na 37,5 min krijgt men een concentratie verdeling in het solvent, zoals gegeven is door de bovenste lijn in figuur 40, terwijl de onderste lijn de verdeling is na 412,5 min. Het beladingsgebied verschuift dus naar de bovenste lagen in het extractorbed. De extractie wordt gestopt als de laag beladen solvent de top van de extractor bereikt. Kennis van de snelheid van verschuiven en de breedte van het gebied is noodzakelijk voor het bepalen van de extractietijd en de uiteindelijke kosten. Bij een te hoge snelheid (ofwel solvent flow) krijgt men een verbreding van het beladingsgebied, waardoor men de kans loopt dat de solvent niet volledig beladen is aan de top van de extractor. Dus toename van de totale solvent doorzet, omdat de capaciteit niet volledig benut wordt. De proceskosten zullen dan toenemen.

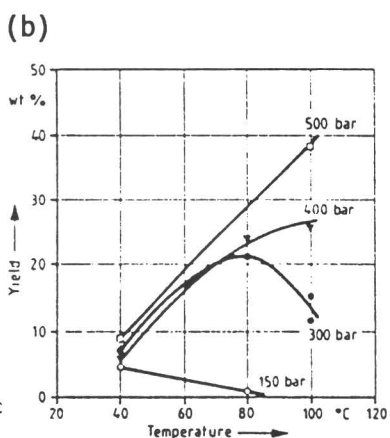
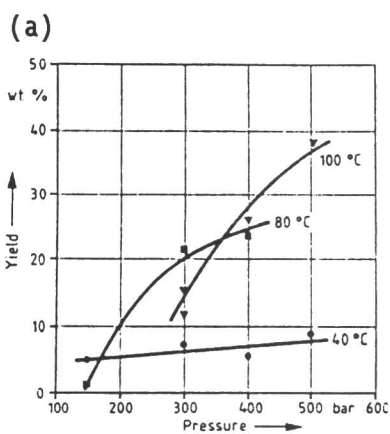
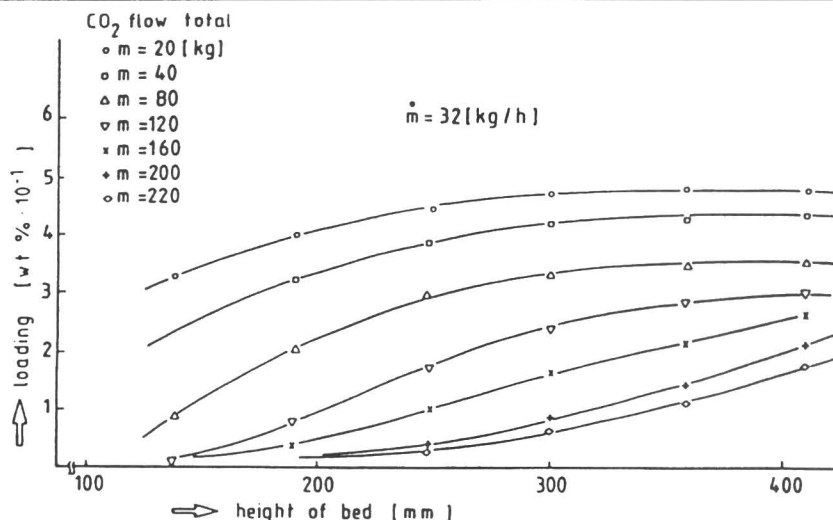
De invloed van druk en temperatuur op de extractie-opbrengst is goed te zien in het onderzoek van Braun en Schmidt [1984]. Zij maakten een studie van de hogedruk extractie van onzuiver Montan Was om deze te scheiden in een was- en een harsfractie en voor het afscheiden van een gekleurde component. Braun en Schmidt [1984] vonden een sterke invloed van druk en temperatuur op de extractie-opbrengst indien het voorbereide materiaal steeds gedurende een constante tijd (vijf uur) werd geëxtraheerd (Figuur 41). Bij een lage temperatuur (40°C) neemt de opbrengst slechts weinig toe bij sterke drukverhoging. Alleen bij een hogere temperatuur neemt de opbrengst toe (38 massa-% bij 100°C en 500 bar). De temperaturen en drukken in dit voorbeeld zijn relatief hoog ten opzichte van de te gebruiken temperaturen en drukken bij de extractie van aromatische componenten, omdat de te extraheren componenten slecht oplosbaar zijn in kooldioxide.

De invloed van de hoogte van het extractiebed wordt gegeven in figuur 42 voor de extractie van raapzaad met kooldioxide (290 bar en 40°C). Bij een toenemende hoogte van het bed zal natuurlijk de extractie bij gelijke solventflow toenemen. De extractietijd bij deze metingen is relatief lang omdat de snelheid van het solvent in de extractor vrij klein is.

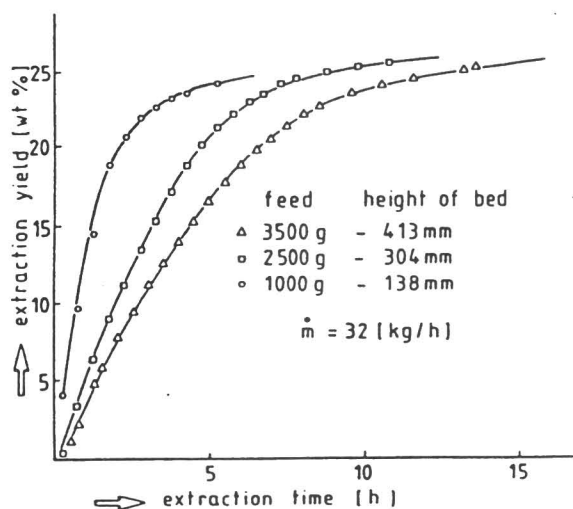
4.2. MASSATRANSPORT

In vergelijking met de conventionele vloeistofextractie wordt het massatransport hoofdzakelijk beïnvloed door de diffusie en de hydrodynamica. Er zijn twee soorten van diffusie bij de extractie van plantmateriaal. Als de gewenste componenten vrij aanwezig zijn voor het oplosmiddel, is de extractie mogelijk door een direct contact tussen het oplosmiddel en de gewenste componenten. De extraheerbare componenten worden dus verwijderd van het buitenoppervlak van het plantmateriaal. Zo bevindt zich bijvoorbeeld een

Figuur 40: Concentratieverdeling tegen de hoogte van het extractiebed bij een extractie van raapzaad met kooldioxide (290 bar en 40°C) [Lack en Marr, 1988].



Figuur 41: Opbrengst van de extractie van onzuivere Montan Wax met kooldioxide als een functie van (a) de druk bij een drietal temperaturen en als functie van (b) de temperatuur bij een viertal drukken [Braun en Schmidt, 1984].



Figuur 42: Extractie-opbrengst als functie van de extractietijd bij drie verschillende bed-hoogten [Lack en Marr, 1988].

laagje olie op de buitenzijde van oliëhoudende zaden, nadat deze zijn vóorbewerkt. Denk hierbij aan het eerst uitpersen van zeer olierijke zaden, waarbij na uitpersen nog aanzienlijke hoeveelheden olie aanwezig is op de buitenzijde van het plantmateriaal. Het proces is goed vergelijkbaar met een proces voor drogen van deeltjes.

In het andere geval is eerst diffusie door de celmembraan noodzakelijk, indien de extraheerbare componenten opgesloten zijn in een plantencel. De lange extractietijd van zulke processen wordt dan veroorzaakt door de langzame diffusie door de celmembraan en eventueel door andere eigenschappen, welke de massatransportsnelheid reduceren (bijvoorbeeld adsorptie van componenten aan de plantmatrix).

De hydrodynamica beïnvloedt de geometrie van de extractor. Voor een gepaktebed extractor is het noodzakelijk de deeltjes-grootte-verdeling te optimaliseren. Grote deeltjes geven een goede verdeling van het oplosmiddel, terwijl de diffusie traag is. Te kleine deeltjes leiden tot grotere terugmenging en tot de formatie van zogehete oplosmiddel"kanalen". De hydrodynamica speelt bij vooral grote extractie-bedden een rol.

Bij bijvoorbeeld de extractie van olie uit raapzaad met behulp van het oplosmiddel kooldioxide onder druk vindt er eerst direct contact plaats tussen de olie en de kooldioxide. De extractie is dan vergelijkbaar met een vloeistof-vloeistof-extractie (uitwassen), waarbij de olie alleen door het grensvlak olie-oplosmiddel gaat. Komt de extractie in de diffusie-zone, dan verdwijnt dit contact tussen de olie en de kooldioxide. Deze overgang is voor de meeste materialen en in afhankelijkheid van de hydrodynamica min of meer continu. In de praktijk start de celdiffusie al aan het begin van de extractie, maar is niet merkbaar omdat de uitwassing van de olie te dominant is [Lack, 1985].

4.3. HET MODELLEREN VAN HET MASSATRANSPORT

Door het uiterst complexe proces is weinig bekend over de beschrijving van een vast-vloeistof extractie van natuurstoffen. Natuurstoffen worden in de regel in relatief kleine installaties geëxtraheerd, zodat een uitgebreide modellering van het proces niet lonend is. Het eenvoudig overnemen van een model uit de vloeistof-vloeistof-extractie is niet mogelijk. Door de hoge stofoverdrachtsweerstand binnenin het plantmateriaal kan de niet-stationaire concentratie in het plantmateriaal in sommige gevallen niet verwaarloosd worden. Verder kunnen bloemen en bladeren niet behandeld worden als een homogene massa. Tevens moet er een onderscheidt gemaakt worden tussen het direct te extraheren materiaal en de componenten welke eerst moeten diffunderen door een celmembraan. Er zijn dus minimaal twee (verschillende) stofoverdrachtscoëfficiënten noodzakelijk.

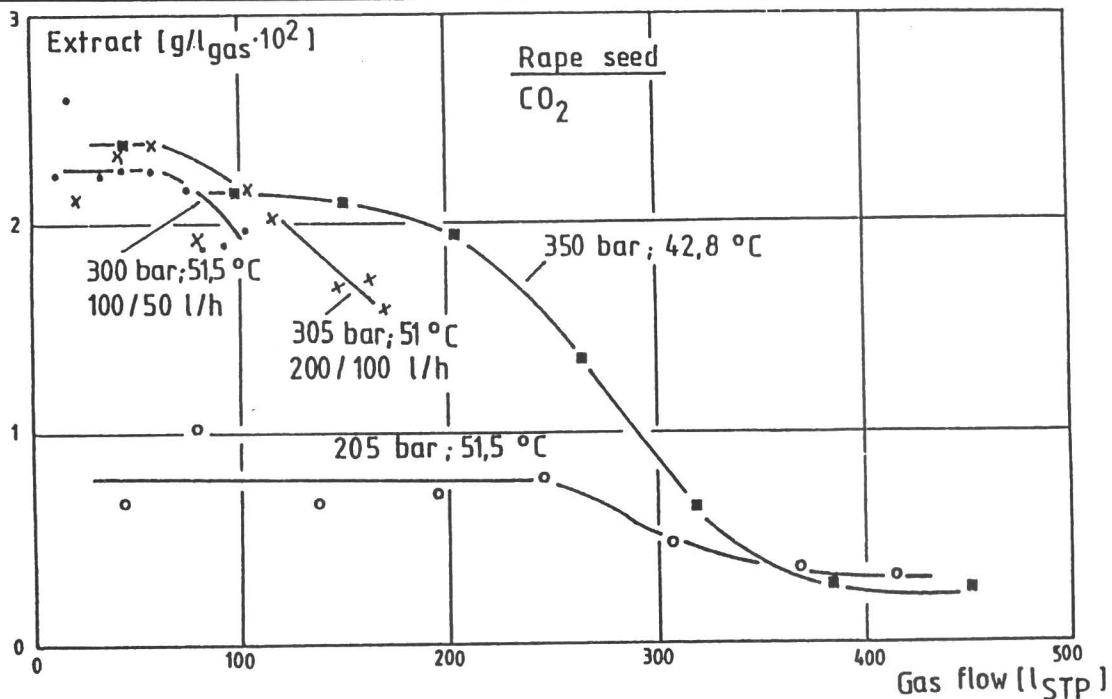
Een bruikbaar massatransportmodel moet dus in staat zijn de stofoverdracht als functie van de tijd, bedhoogte, flow van het oplosmiddel en de concentratiegradiënten gelijktijdig beschrijven. Indien al deze afhankelijkheden worden meegenomen in een differentiaalvergelijking, wordt de mathematische oplosbaarheid van de vergelijking erg moeilijk. Voor natuurproducten

worden dus modellen ontwikkeld op empirische aannamen, waardoor makkelijke differentiaal vergelijkingen verkregen worden.

In de literatuur houden slechts een paar mensen zich bezig met het ontwikkelen van modellen, die het massatransport beschrijven bij een superkritische extractie van plantmateriaal. Zie onder andere Brunner [1984], King et al. [1987] en Goodrum en Kilgo [1988]. Het meest populaire model wordt gegeven door Brunner [1984]. Brunner [1984] geeft een tweetal modellen. De eerste voor de beschrijving van cafeïne uit koffiebonen, en de andere voor de extractie van olie uit raapzaad. In het eerste geval dient het plantmateriaal intact te blijven en in het tweede geval moet er destructie van het plantmateriaal plaatsvinden.

Bij de afleiding van het massatransportmodel is Brunner [1984] uitgegaan van het normale beeld, welke gevonden wordt bij de extractie van componenten uit een bed van vast materiaal. Voor de extractie van voorbewerkte raapzaad, waarbij de celwanden grotendeels opengeboken zijn, wordt de concentratie van het extract in kooldioxide uitgezet tegen de cumulatieve hoeveelheid extractiemiddel (Figuur 43).

Figuur 43: Extractie van raapzaad met kooldioxide [Brunner, 1984].



Aan het begin van de extractie heeft het steady-state massatransport de overhand. Door Brunner [1984] is aangetoond dat in dit geval de empirische correlaties voor massatransport toegepast kunnen worden. Brunner maakt hierbij gebruik van het massatransportmodel, zoals deze is bepaald door Wakao en Kagueli [1982] voor de beschrijving van het massatransport in een gepakt bed. De correlatie voor een gepakt bed van bolletjes is dan als volgt:

$$Sh = 2 + 1,1 \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{0,6} \quad \text{voor } 3 < Re < 3000$$

- met
- Sh = Sherwoodgetal $\equiv (\beta_u \cdot d_p) / D_f$;
 - Sc = Schmittgetal $\equiv \mu / (\rho_f \cdot D_f)$;
 - Re = Reynoldsgetal $\equiv (G \cdot d_p) / \mu$;
 - β_u = massatransportcoëfficiënt in de fluïde fase, dus aan de buitenzijde van het deeltje [m/s];
 - d_p = karakteristieke diameter van de deeltjes [m];
 - D_f = moleculaire diffusiecoëfficiënt in de fluïdefase [m²/s];
 - μ = viscositeit van de fluïde fase [Pa·s]
 - ρ_f = dichtheid van de fluïde fase [kg/m³];
 - $G = u \cdot \rho_f$ = massa snelheid van de fluïde fase per eenheid van oppervlak van de doorsnede van het bed [kg/m²·s];
 - u = gemiddelde snelheid van de fluïde fase, gebaseerd op het oppervlak van de doorsnede van een lege kolom [m/s].

De hoeveelheid geëxtraheerde olie kan geëvalueerd worden als het product van de massatransportcoëfficiënt, oppervlak van stofoverdracht en het concentratieverschil tussen de vaste stof en het gas. Deze relatie kan uitgedrukt worden in de volgende formule:

$$\dot{m} = \beta_u \cdot S_b \cdot V_t \cdot \Delta c_m \quad \text{waarbij} \quad \Delta c_m = \frac{\Delta c_i - \Delta c_u}{\ln \frac{\Delta c_i}{\Delta c_u}}$$

- met
- \dot{m} = hoeveelheid geëxtraheerde olie per tijdseenheid [kg/s];
 - $S_b = \frac{6 \cdot (1 - \psi)}{d_p}$ = specifieke oppervlak (oppervlak per volume gepakt-bed) voor stofoverdracht [m²/m³];
 - ψ = ledige volume fractie [dimensieloos];
 - V_t = totale volume van extractorbed [m³];
 - Δc_i = concentratieverschil van de olie tussen de concentratie aan het stofoverdrachtsoppervlak en de gemiddelde bulk concentratie van het gas aan de inlaat van het extractorbed;
 - Δc_u = idem ten opzichte van de uitlaat [kg olie/m³ CO₂].

Bij berekeningen met dit model wordt verondersteld dat de concentratie van de geëxtraheerde olie aan het stofoverdrachtsoppervlak constant is en dat de concentratie aan de uitlaat van het bed 90% is van de evenwichtconcentratie. Verder wordt de deeltjes-grootte-verdeling en dat het extract uit diverse componenten bestaat niet meegenomen. Dit model voorspelt dan de experimentele resultaten goed (Tabel 14). Echter het model beschrijft alleen het eerste gedeelte van de extractie (zone van uitwassing) en niet het bereik van afnemende stofoverdracht (diffusiezone).

Udaya Sankar en Manohat [1988] hebben een model afgeleid voor de extractie van etherische olie met behulp van kooldioxide, welke gebaseerd is op het massatransportmodel van Brunner [1984] voor de extractie van cafeïne uit koffiebonen. Er wordt dan uitgegaan van de extractie van de olie uit

Diameter of equivalent sphere:	$d = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}$	
Bulk density:	0.64 g/cm^3	
Gas:	Carbon dioxide (CO_2)	
Pressure:	20.5 MPa	35 MPa
Temperature:	51.5°C	42.8°C
Volumetric flow:	200 l/h STP	
Diffusion coefficient:	2.6×10^{-4}	$2.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
Re	7.85	5.95
Sh	7.74	7.36
β_a	$4.0 \times 10^{-4} \text{ m/s}$	$3.4 \times 10^{-4} \text{ m/s}$
$\dot{m}_{\text{calc.}}$	$4.5 \times 10^{-4} \text{ g/s}$	$1.0 \times 10^{-3} \text{ g/s}$
$\dot{m}_{\text{exp.}}$	$4.4 \times 10^{-4} \text{ g/s}$	$1.2 \times 10^{-3} \text{ g/s}$

Tabel 14: Parameters en massa-transportcoëfficiënten voor de extractie van raapzaad met kooldioxide [Brunner, 1984].

bolletjes. Het massatransport wordt niet-stationair verondersteld. Het afgeleide model komt dan overeen met het warmtetransportprobleem, welke beschreven is door Schlünder [1981].

Het model is gebaseerd op het feit dat in een extractie proces van een vaste stof opgedeeld kan worden in een tweetal stappen:

1. transport van de componenten binnenin het vaste materiaal naar het grensvlak vast-gas, welke bepaald wordt door de inwendige transportcoëfficiënt β_i ;
2. overdracht van de componenten naar de gasfase en transport met de bulk van het extractiemiddel, welke bepaald wordt door de uitwendige transportcoëfficiënt β_u .

De hoeveelheid geëxtraheerde olie per tijdseenheid wordt dan als volgt gedefinieerd:

$$\dot{m} \equiv \beta_i \cdot S \cdot (c_m - c_0) \quad \text{en} \quad \dot{m} \equiv \beta_u \cdot S \cdot (c_0 - c_\infty)$$

- met c_m = gemiddelde concentratie van de olie in het plantmateriaal;
 c_0 = concentratie van de olie op het interface vast-gas;
 c_∞ = concentratie van de etherische olie in de bulk van het gas;
 S = totale massatransportoppervlak [m^2].

Uit de massabalans volgt de hoeveelheid geëxtraheerde olie in relatie tot de tijdsafhankelijke gemiddelde concentratie van de etherische olie in het plantmateriaal:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m} = -m_s \cdot c_a \cdot \frac{dc_m}{dt}$$

- met m_s = massa van het plantmateriaal [kg];
 c_a = beginconcentratie etherische olie [kg/m^3].

Door het definiëren van een overall transportcoëfficiënt (k) en het combineren van bovenstaande vergelijkingen wordt een differentiaal uitdrukking gekregen voor de tijdsafhankelijke gemiddelde concentratie (c_m). De

vergelijking kan makkelijk geïntegreerd worden, indien men aanneemt, dat de overall transportcoëfficiënt onafhankelijk van de tijd is:

$$\frac{1}{k} \equiv \frac{1}{\beta_i} + \frac{1}{\beta_u}$$

$$\int \frac{dc_m}{c_m - c_\infty} = - \int \frac{k \cdot S}{m_s \cdot c_a} \cdot dt$$

$$\frac{c_m - c_\infty}{c_a - c_\infty} \approx \exp \left[- \frac{k \cdot S}{m_s \cdot c_a} \cdot t \right]$$

Meestal wordt de weerstand van het massatransport bepaald door de inwendige vaste fase. Dan geldt:

$$\frac{1}{\beta_i} \ll \frac{1}{\beta_u} \quad \Rightarrow \quad k \approx \beta_i$$

Voor het niet-stationaire deel krijgt men dan [Brunner, 1987]:

$$\frac{c_m - c_\infty}{c_a - c_\infty} = \exp \left[- \frac{S \cdot d_p}{V} \cdot \frac{Fo}{\overline{Bi} + \overline{Sh}_i(Fo)} \right]$$

$$\overline{Sh}_i = \frac{\beta_i \cdot d_p}{D_s} = \overline{Sh}_i(Fo) \approx \left[\overline{Sh}_{i,\infty}^2 + \frac{4}{\pi} \cdot \frac{1}{Fo} \right]^{\frac{1}{2}}$$

met $\frac{S \cdot d_p}{V} = 3$ $Fo = \frac{D_s \cdot t}{d_p^2}$ $Bi = \frac{\beta_u \cdot d_p}{D_s}$

en $\overline{Sh}_{i,\infty}^2 = 10,82$ [Schlünder, 1981]

met $D_s =$ diffusiecoëfficiënt in de vaste fase [m²/s];
 $t =$ tijd [s].

De resultaten verkregen voor een enkelvoudige bol moeten getransformeerd worden naar een gepakt bed van bolletjes door een enhancement functie. Zo'n functie is empirisch gevonden door Schlünder [1981]:

$$Sh_{FB} = \phi \cdot Sh \quad \text{en} \quad \phi = 1 + 1,5 \cdot (1 - \psi)$$

met $Sh_{FB} =$ Sherwoodgetal voor een gepakt-bed;
 $Sh =$ Sherwoodgetal voor een enkelvoudig deeltje;
 $\psi =$ ledige volume fractie (dimensieloos).

4.4. TOEPASSING VAN HET MODEL VOOR EXTRACTIE VAN PLANTMATERIAAL

4.4.1. KARAKTERISERING MUNTPLANTEN VOOR MASSATRANSPORTMODEL

Voor het gebruik van het massatransportmodel en ook voor andere grootheden, zoals drukval over de kolom, is het noodzakelijk enkele karakteristieken te weten van het uitgangsmateriaal. Deze zijn niet direct gegeven in de literatuur, zodat ze bepaald zijn aan de hand van een op pepermunt gelijkende plant [Straver, 1990c]. Hierbij is uitgegaan van het vermalen van plantmateriaal tot snippers met een gemiddelde lengte van 1 cm voor de stengels en een gemiddelde afmeting van de bladeren van 1 cm in het vierkant. De gemiddelde doorsnede van de vierkante stengels was 3 mm en de gemiddelde dikte van de bladeren was 0,2 mm. Met een massafractie aan bladmateriaal van 0,66 komt men tot de volgende karakteristieken voor het plantmateriaal:

Karakteristieke diameter van de deeltje, welke gedefinieerd is als de gemiddelde diameter van een bol met hetzelfde volume als het deeltje:

$$d_p = 3,685 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Gemiddelde buitenoppervlak van de deeltjes ten opzichte van het volume van de deeltjes:

$$S_d = 7445 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

Op basis van een bulkdichtheid van het plantmateriaal en een gemeten dichtheid van het plantmateriaal, respectievelijk ρ_b en ρ_p , is de ledige volume fractie van het bed:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} = 1 - \frac{450}{1040} = 0,567$$

Voor het bepalen van het mogelijke uitwisselend oppervlak wordt uitgegaan van bolvormige kliercellen met een diameter van 80 μm [Croteau, 1979]. De fractie van het voor uitwisseling in aanmerking komende oppervlak is geschat uit de tekening van figuur 9. Hieruit volgt voor de kliercellen:

$$\text{oppervlak} = 1,287 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2;$$

$$\text{volume} = 2,681 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3.$$

De soortelijke massa van munt-olie bedraagt ongeveer 910 kg/m^3 . Uitgaande van 2,8 massa-% muntolie in muntplanten levert dit een totaal uitwisselend oppervlak op van:

$$S = 1,477 \text{ m}^2/\text{kg muntplanten}$$

4.4.2. EXTRACTIE VAN RAAPZAAD

Als eerste voorbeeld wordt genomen de extractie van raapolie uit raapzaad, welke is uitgevoerd door Brunner [1984]. Bij het berekenen van het massatransport wordt uitgegaan van het eerst genoemde model van paragraaf 4.3, waarvan de resultaten vermeld staan in tabel 14. Hierbij wordt de concentratie aan het oppervlak gelijk genomen aan de verzadigingsconcentratie. Het model wordt dan als volgt:

$$\dot{m} = \Phi_V \cdot c_u = \beta_u \cdot S \cdot \frac{c_u}{\ln \frac{c_0}{c_0 - c_u}}$$

Verder neemt Brunner [1984] aan dat de uitgangconcentratie 90% is van de verzadigingsconcentratie. Voor de verzadigingsconcentratie worden de concentraties genomen, welke berekend zijn door Lack [1985]. De formule wordt dan verder vereenvoudigd tot:

$$\dot{m} = \Phi_V \cdot c_u = \beta_u \cdot S \cdot (0,3909 \cdot c_0)$$

Het oppervlak voor massatransport wordt berekend uit de equivalente diameter van de deeltjes met een ledig-volume fractie van $\epsilon=0,42$ en het totale volume van de extractor:

$$S = \frac{6 \cdot (1 - \psi)}{d_p} \cdot V = 0,3486 \text{ m}^2$$

De hiermee berekende massa hoeveelheden per tijdseenheid worden dan:

$$p = 20,5 \text{ MPa} \quad \text{en} \quad c_0 = 2,06 \text{ kg/m}^3 \quad \rightarrow \quad \dot{m} = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$$

$$p = 35,0 \text{ MPa} \quad \text{en} \quad c_0 = 10,72 \text{ kg/m}^3 \quad \rightarrow \quad \dot{m} = 4,97 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$$

Hieruit volgt dat de berekende waarden een factor 250-500 hoger uitkomen dan door Brunner [1984] wordt opgegeven. Een eerste gedachte was een fout in de concentraties. Uit figuur 43 is het transport van massa per tijdseenheid bepaald, waaruit men de evenwichtsconcentraties kan berekenen:

$$p = 20,5 \text{ MPa:} \quad \dot{m} = 4,07 \cdot 10^{-7} \text{ kg/s} \quad \rightarrow \quad c_0 = \frac{\dot{m}}{\Phi_V \cdot 0,9} = 3,23 \text{ kg/m}^3$$

$$p = 35,0 \text{ MPa:} \quad \dot{m} = 1,22 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s} \quad \rightarrow \quad c_0 = 11,27 \text{ kg/m}^3$$

Deze berekende waarden komen dus goed overeen met de door Lack [1985] opgegeven oplosbaarheden. De fout zit ook niet in de concentratie-verhouding. Om een hiervoor berekende massatransport te verkrijgen dient men de concentraties aan het oppervlak van het plantmateriaal en in de bulk ongeveer gelijk te nemen. Dit is zeer onwaarschijnlijk.

Een andere fout zou gemaakt kunnen zijn bij het berekenen van de massatransportcoëfficiënten. Uit onderstaande berekende waarden volgt dat de door Brunner [1984] berekende waarden voor de massatransportcoëfficiënten in grootte orde overeenstemmen.

grootheid	p = 20,5 MPa	p = 35,0 MPa
ρ [kg/m ³]	785,278	915,713
μ [Pa·s]	$6,925 \cdot 10^{-5}$	$9,984 \cdot 10^{-5}$
Φ_V [m ³ /s]	$1,399 \cdot 10^{-7}$	$1,199 \cdot 10^{-7}$
D^V [m ² /s]	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
β [m/s]	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$

Het is waarschijnlijker dat de afwijkingen worden veroorzaakt door een fout in het oppervlak. Het berekende oppervlak is niet geheel voor extractie-doeleinden actief. Uitgaande van de gegevens van Brunner [1984] en de aanname van een uitgangskoncentratie van 90% van de verzadigingsconcentratie kan het actieve oppervlak berekend worden met:

$$S = \frac{\Phi_V}{\beta} \cdot \ln \frac{c_0}{c_0 - c_u} = \frac{\Phi_V}{\beta} \cdot \ln 10$$

p = 20,5 MPa: $S = 0,001126 \text{ m}^2 \rightarrow$ actieve fractie: 0,32%

p = 35,0 MPa: $S = 0,001165 \text{ m}^2 \rightarrow$ actieve fractie: 0,33%

4.4.3. EXTRACTIE VAN PEPER-PLANTEN

Om een vergelijking te krijgen voor de extractie van munt-olie worden tevens de extractiecurven van de extractie van etherische oliën uit peper (*Piper nigrum*) doorgerekend. Gegevens over deze extractie zijn bepaald door Udaya Sankar en Manohar [1988] en Udaya Sankar [1989]. De resultaten van de berekeningen staan vermeld in tabel 15. De diffusiecoëfficiënten in de gasfase zijn geschat met behulp van een methode uit het boek van Reid et al. [1989]. De oplosbaarheid is bepaald met behulp van de methode, die beschreven staat in het voorgaande hoofdstuk.

Uit tabel 15 blijkt dat de fractie actief oppervlak afhankelijk is van de extractieomstandigheden. Dit is slechts gedeeltelijk waar, aangezien bij een hogere temperatuur meer piperine wordt geëxtraheerd, waardoor de belading van de kooldioxide toeneemt. De hoeveelheid piperine is bij lagere temperatuur gering. Verder volgt uit de berekening dat het actieve oppervlak zowel afhankelijk is van de druk als de temperatuur. Dit wordt veroorzaakt door de veranderende transportcoëfficiënten in de vaste fase (zie de waarden voor D_s en k).

4.4.4. EXTRACTIE VAN PEPERMUNT-OLIE

Ter vergelijking is onder dezelfde omstandigheden als bij de extractie van peper-olie bij 60°C en 100 bar de extractie van munt-olie doorberekend. Hierbij wordt dus gebruik gemaakt van de karakteristieke eigenschappen van de muntplant. Bij een geringere bulkdichtheid wordt de hoeveelheid ingezette plantmateriaal ook minder:

Tabel 15: Grootheden met betrekking tot de extractie van etherische oliën uit peper (*Piper nigrum*).

GROOTHEID	A	B	C	D
p [bar]	80	100	80	100
T [°C]	40	40	60	60

Berekende en bekende gegevens van het systeem:

ρ_f [kg/m ³]	281,170	626,506	191,290	291,875
c_0 [kg/m ³]	1,366	113,2	0,7268	2,681
D_f [m ² /s]	$3,10 \cdot 10^{-8}$	$1,77 \cdot 10^{-8}$	$2,17 \cdot 10^{-8}$	$2,52 \cdot 10^{-8}$
μ [Pa·s]	$2,41 \cdot 10^{-5}$	$5,36 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$

Extractie data volgens Udaya Sankar en Manohar [1988] en Udaya Sankar[1989]:

Φ [kg/h]	6,74	5,27	4,49	4,02
G^m [kg/m ² ·s]	0,3800	0,2971	0,2531	0,2266
Φ_v [m ³ /s]	$6,66 \cdot 10^{-6}$	$2,34 \cdot 10^{-6}$	$6,52 \cdot 10^{-6}$	$3,83 \cdot 10^{-6}$
c_u [kg/m ³]	0,1392	2,478	0,3633	1,837
D^s [m ² /s]	$2,44 \cdot 10^{-13}$	$19,8 \cdot 10^{-13}$	$4,86 \cdot 10^{-13}$	$15,7 \cdot 10^{-13}$
k^s [m/s]	$4,85 \cdot 10^{-11}$	$36,5 \cdot 10^{-11}$	$10,5 \cdot 10^{-11}$	$33,9 \cdot 10^{-11}$

Berekende massatransport eigenschappen volgens model met $c_u = 0,9 \cdot c_0$:

Sc	2,771	4,836	2,466	2,932
Re	7,949	2,797	5,880	4,542
Sh	7,360	5,448	6,302	5,904
β_u [m/s]	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-4}$	$3,44 \cdot 10^{-4}$
\dot{m}^u [kg/s]	$4,80 \cdot 10^{-3}$	0,168	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$7,18 \cdot 10^{-3}$

Anders berekende eigenschappen:

$\dot{m} = \Phi_v \cdot c_u$ [kg/s]	$9,27 \cdot 10^{-7}$	$5,79 \cdot 10^{-6}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$7,03 \cdot 10^{-6}$
$S = \frac{\Phi_v}{\beta} \cdot \ln \frac{c_0}{c_0 - c_u}$ [m ²]	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$7,85 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$
Actieve fractie van oppervlak	0,0080%	0,0014%	0,0395%	0,0645%

$$\text{Inzet} = \frac{450}{615} \cdot 1,2 = 0,878 \text{ kg munt}$$

met een totaal uitwisselingsoppervlak van: $S = 1,297 \text{ m}^2$.

De flow wordt altijd berekend ten opzichte van de ingezette hoeveelheid plantmateriaal. In het geval van de extractie van peperolie was dit 3,35 kg CO₂/kg plant·h. De massaflow door het bed van muntplanten wordt dan:

$$\Phi_m (\text{munt}) = 2,941 \text{ kg CO}_2/\text{h}$$

$$\text{en } G = 0,1658 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}.$$

Hiermee en met de fysische eigenschappen van CO₂ uit tabel 15 worden achtereenvolgens de volgende waarden berekend:

$$\begin{aligned} Sc &= 2,697 \\ Re &= 24,246 \\ Sh &= 12,37 \\ \beta_u &= 1,075 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} \\ \dot{\Phi}_v &= 2,799 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} \end{aligned}$$

Voor de bepaling van de verhouding tussen de evenwichtsconcentratie en de concentratie in de bulk wordt dezelfde verhouding genomen als bij de extractie van peperolie. Het actieve oppervlak wordt dan:

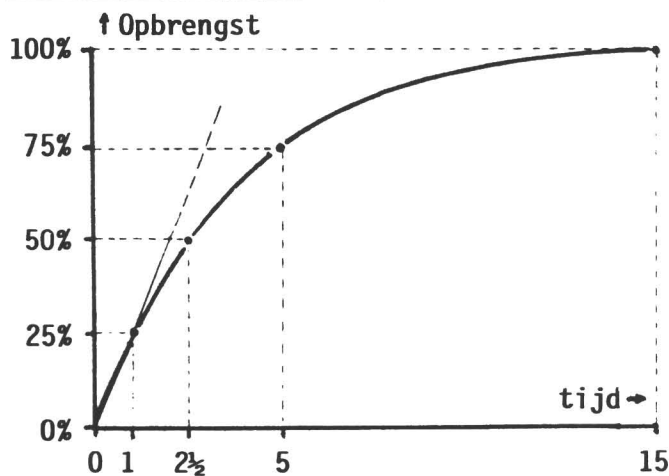
$$\begin{aligned} S_a &= 0,03010 \text{ m}^2 \\ \text{en } \dot{m} &= 4,76 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s} \end{aligned}$$

Het actieve oppervlak wordt dus gevormd door 2,32% van het totale oppervlak. Dit is verhoudingsgewijs meer als bij de extractie van peper-olie. Echter bij de berekeningen met peper-olie wordt uitgegaan van een groter oppervlak per massa-eenheid plantmateriaal (= 16,58 m²/kg). De getransporteerde hoeveelheid extract per tijdseenheid aan het begin van de extractie is in dezelfde grootte orde.

4.4.5. HET NIET-STEADY STATE GEDRAG

Hierboven is alleen een model toegepast voor een steady-state extractie. Indien echter een bepaalde hoeveelheid olie is geëxtraheerd neemt de concentratie aan het grensvlak af en daalt het massatransport ten gevolge van de afname van de drijvende kracht bij diffusie (het concentratieverschil). Bij nog verder extractie zal deze afname nog sterker worden, omdat de concentratiegradient tussen het grensvlak en de bulk zeer gering is. Het stoftransport wordt dan uitsluitend bepaald door diffusie in het plantmateriaal. Deze algemene beschrijving geldt voor elk soort plantmateriaal. Bij de bestudering van de extractiecurven valt dan ook op, dat er een bepaalde trent zit in het verloop van de extractie. Deze trent is uitgezet in figuur 44 en de verhoudingsgetallen zullen gebruikt worden voor de bepaling van de duur van de extractie.

Om deze trent te verifiëren zijn de extractietijden van peper-olie opgemeten uit figuur 3 van Udaya Sankar [1989]. De resultaten ervan staan vermeld in tabel 16. Hieruit volgt dat de berekende extractieduur naar aanleiding van de algemene extractie-trent goed overeenkomen met de experimentele waarden. Alleen bij 80 bar/40°C wijkt de berekende waarde sterk af. Dit komt omdat de opgemeten eindtijd niet de eindtijd van de extractie is. De extractiecurve loopt namelijk nog niet vlak bij deze tijd. Het experiment is echter door Udaya Sankar [1989] gestopt bij 19,3 uur.



Figuur 44: Extractiecurve die veelvuldig gevonden wordt bij de extractie van plantmateriaal met sub- en superkritische fluïda.

Tabel 16: Vergelijking van experimentele en berekende extractietijden voor de extractie van peper-olie uit peper-planten.

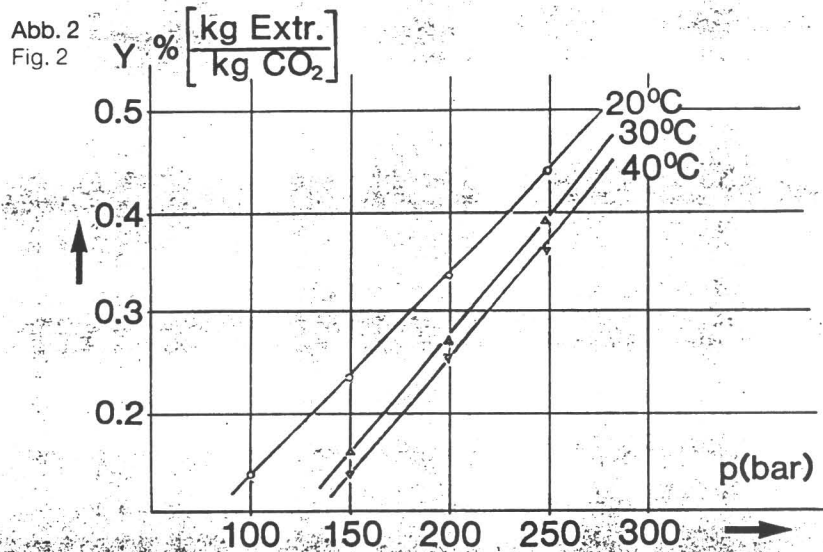
p [bar]	t [°C]	extractietijden [h]	
		experimenteel	berekend
80	40	19,3	25,2
80	60	10,0	11,9
100	40	5,2	6,1
100	60	5,6	4,7

4.5. MASSATRANSPORT IN EEN PRODUCTIE-PLANT

Uit voorgaande berekeningen blijkt dat het toegepaste model voor massatransport niet zonder meer toepasbaar is voor de beschrijving van een extractie met superkritische fluïda. Het eerste probleem dat zich dus voordoet, is dat het actieve oppervlak mogelijk een functie is van de procescondities. Bij veranderende procescondities is het niet bekend hoe het steady-state gedrag verandert. In de literatuur zijn een aantal aanpassingen te vinden. Bij alle verdere ontwikkelingen van het massatransport dient de extractie van peper-olie uit peper-planten als basis. Deze extractie vertoont veel overeenkomsten met de extractie van muntplanten. Beide bezitten namelijk een ongeveer gelijke hoeveelheid water (5-10%) en etherische olie, die voornamelijk bestaat uit monoterpenen. Verder bevelen Sims en Thompson [1988] deze extractie aan als standaard wegens zijn makkelijke en reproduceerbare voorbewerking en extractie.

Om het steady-state gedrag van de extractie te beschrijven wordt gebruik gemaakt van de waarnemingen van Bunzenberger et al. [1984] en van Dierkes [1989]. Zij vonden namelijk een lineair verband tussen de extractie-opbrengst in het stationaire deel van de extractie en de druk, waarbij de extractie wordt uitgevoerd (Figuur 45), mits de massastroom door de extractor constant wordt gehouden.

Figuur 45: Verband tussen de maximaal geabsorbeerde olie in superkritische en vloeibare kooldioxide als functie van de werkdruk in de extractor.



De gehanteerde werkwijze is nu als volgt. De extractie zullen allen uitgevoerd worden met dezelfde massastroom kooldioxide. Aan de hand van de waarnemingen van Udaya Sankar [1989] wordt bepaald wat het actieve oppervlak is van de peperplanten bij bepaalde procescondities (tabel 15). Met behulp van het actieve oppervlak wordt uitgerekend, wat de verhouding is tussen extractie opbrengst en gebruikte hoeveelheid kooldioxide bij dezelfde massastroom kooldioxide. Met behulp van deze uitkomsten en het verband volgens figuur 45 kan bij veranderende extractie bij gelijkblijvende temperatuur het steady-state gedrag voorspeld worden.

Deze waarnemingen worden nu als volgt overgebracht naar de extractie van muntplanten. Gezien de sterke overeenkomst tussen beide plantsoorten wordt er aangenomen dat de verhouding tussen evenwichtsconcentratie en de concentratie aan de uitgang van de extractor gelijk is. Met andere woorden de extractie-opbrengst in het steady-state gedeelte kan voorspeld worden.

Een ander probleem dat zich voordoet, is dat deze extracties zijn uitgevoerd in een klein extractievolume. In een productieplant, waarin het extractievolume vele malen groter kan zijn, zijn de omstandigheden natuurlijk weer anders. De invloed van bijvoorbeeld de bedhoogte van plantmateriaal is goed te zien in de figuren 40 en 42. Vanuit de waarnemingen van Udaya Sankar [1989] dient er dus opgeschaald te worden.

Eggers en Sievers [1989] hebben zich bezig gehouden met opschalingsregels voor het bedrijven van een batch-gewijze extractie met een superkritisch fluïd. Indien een gelijkblijvende extractie-opbrengst (E):

$$E = \frac{\text{massa extract}}{\text{massa bulk}} = \frac{m_e}{m_b}$$

het doel van het opschalen is, dan kan de extractietijd (τ_e) als volgt berekend worden:

$$\tau_e = E \cdot \left[\frac{m_f}{m_e} \right] \cdot \left[\frac{m_b}{\Phi_m} \right]$$

met m_f = massa fluïde fase;
 Φ_f = massa flow van de fluïde fase;
 $m_e/m_f = w_u$ = massafractie aan de uitgang van de extractor.

De hiermee berekende tijd is de benodigde extractietijd indien het proces volledig stationair verloopt. In de praktijk is dit niet het geval. Voor het bepalen van de totale extractieduur dient deze tijd nog vermenigvuldigd te worden met (15/4) (zie paragraaf 4.4.5). De uitgaande massafractie (w_u) is een functie van de bedhoogte (H) en kan als volgt bepaald worden:

$$w_u = \frac{m_f}{m_e} = w_o \cdot (1 - \exp(-k \cdot H))$$

met w_o = massafractie van extract in solvent bij fasenevenwicht;
 k = een constante, die afhankelijk is van de flowsnelheid.

Tussen de specifieke massa van het fluïd in de pilotplant (index 1) en in de productie-plant (index 2) bestaat het volgende verband:

$$\left[\frac{\Phi_m}{m_b} \right]_2 = \left[\frac{\Phi_m}{m_b} \right]_1 \cdot \left[\frac{H_1}{H_2} \right]$$

De extractietijd in de productie-plant kan dan berekend worden met:

$$\tau_{e,2} = E \cdot \left[\frac{m_f}{m_e} \right]_2 \cdot \left[\frac{m_b}{\Phi_m} \right]_2$$

Deze tijd dient dus weer met de factor (15/4) vermenigvuldigd te worden om de totale extractietijd te bepalen. De massaflow van het fluïd kan dan berekend worden met:

$$\Phi_m = A \cdot u \cdot \rho_f$$

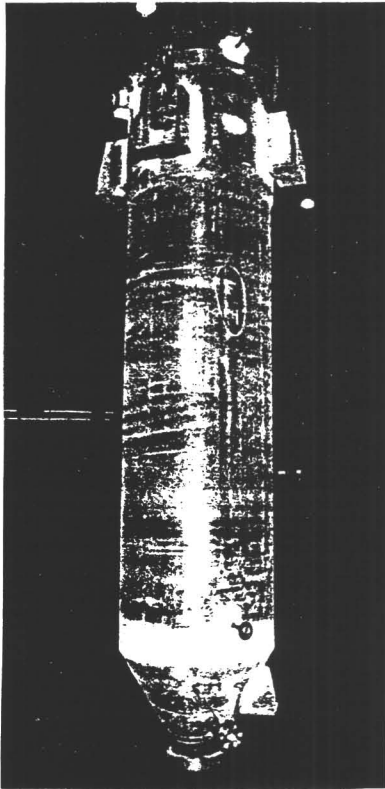
en de massa van de bulk met:

$$m_b = A \cdot H \cdot \rho_b$$

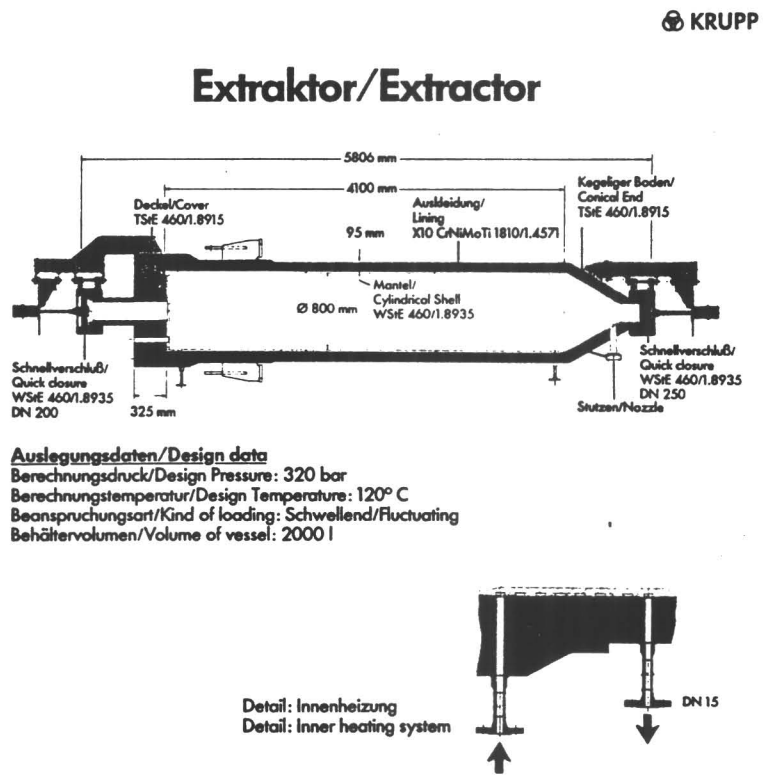
met A = oppervlak van de doorsnede van het bed;
 u = fluïd flow snelheid door de ledige kolom doorsnede;
 ρ_f = soortelijke massa van het fluïd;
 ρ_b = soortelijke massa van de bulk (= plantmateriaal).

Figuur 46: (a) Foto van een extractor in een productie-plant voor de extractie van hop; (b) dwarsdoorsnede van de extractor (Krupp Maschinentechnik).

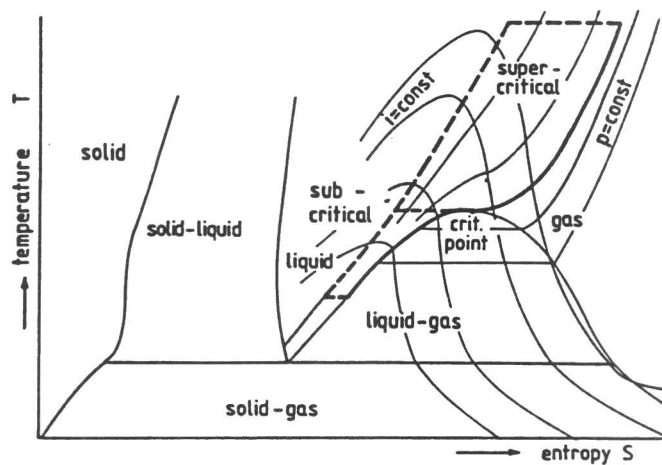
(a)



(b)



Figuur 47: De mogelijke extractiegebieden aangegeven in een T-S diagram.



5. HET ONTWERP

5.1. RANDVOORWAARDEN

Als extractiemiddel wordt genomen zuiver kooldioxide (100%); dus zonder verontreinigingen die de thermodynamische eigenschappen en/of het extractieproces kunnen beïnvloeden. Verder wordt aangenomen dat kooldioxide geen water extraheert uit het plantmateriaal, wat de oplosbaarheid van de componenten in kooldioxide kan wijzigen. De oplosbaarheid van etherische oliën in kooldioxide is zo laag, dat de thermodynamische berekeningen uitgevoerd kunnen worden met de eigenschappen van zuiver kooldioxide.

Voor het berekenen van de oplosbaarheidsgegevens van muntolie wordt uitgegaan van een pseudo-binair systeem. Dat wil zeggen geen van de componenten in de muntolie zal bij voorkeur beter oplossen in kooldioxide. Muntolie wordt dus behandeld als een zuivere component.

Met betrekking tot het te extraheren materiaal wordt uitgegaan van een bepaalde voorbereiding, zodat de bulkdensity van het te extraheren materiaal 450 kg/m³. De invloed van de vochtigheidsgraad van het plantmateriaal is niet bekend. Uit extracties van bijvoorbeeld hop blijkt de extractie van gedroogd hop goed te verlopen. Op basis van ervaringsfeiten moet voor een superkritische extractie het vochtgehalte van het plantmateriaal tussen de 10 en 15% liggen [Lack, 1985, p.43]. De maximaal te extraheren hoeveelheid etherische olie uit muntplanten wordt gesteld op 2,8% [Lenhard, 1990].

Het proces zal uitgevoerd worden in een zogehete *semi-batch-mode*. Dat wil zeggen dat de in een extractor beladen kooldioxide grotendeels wordt ontdaan van de opgeloste etherische olie in een afscheider. Het "schone" kooldioxide wordt, nadat het weer teruggebracht is op de extractiecondities, teruggevoerd in de extractor. Het plantmateriaal wordt pas vervangen als de etherische olie bijna volledig is verwijderd. Tijdens de verwijdering ligt het extractieproces stil indien men één extractor gebruikt.

Bij het gebruik van één extractor heeft men 1-1½ uur nodig voor de cyclus van druk aflaten, verwijderen van residu, opnieuw vullen van de extractor en het weer op druk brengen [Zobel, 1990]. Het gebruik van twee extractievaten heeft een aantal voordelen. Met twee of meer extractors kan men tijd besparen door het op druk brengen van een extractor gedurende druk aflaten van de andere. In dit geval is er niet meer tijd nodig dan een half uur voor het verwisselen van de extractors. Door het gedeeltelijk op druk brengen van de éne extractor met de kooldioxide van de andere kan men tevens solventkosten besparen. De restant van de kooldioxide kan men leiden naar de vermaal inrichting van het plantmateriaal, om zodoende het te vermalen materiaal te beschermen voor oxidatie aan de lucht door het aanbrengen van een kooldioxide deken [Moyler, 1988].

De grootte van de extractor wordt bepaald door de hoeveelheid te extraheren plantmateriaal. Uitgaande van een jaaropbrengst van 7,5 ton plantmateriaal per hectare en van 100 hectare dient dus $7,5 \cdot 10^5$ kg per jaar geëxtraheerd te worden. Een extractie plus verwisselen van plantmateriaal duurt ongeveer

vier uur [Moyler en Heath, 1986]. Uitgaande van een benuttingsgraad van 50% (=4380 h/a), omdat het plantmateriaal niet het gehele jaar geoogst kan worden, moet het extractievolume 1,52 m³ bedragen. Bij dit ontwerp zal uitgegaan worden van twee extractievaten om de duur van verwisselen van de batch te verkleinen. Er komen dus twee extractievaten met een bed-volume van 0,695 m³, zodat ook een vergelijking met Novak en Robey [1989] mogelijk is. In het geval van Novak en Robey [1989] wordt uitgegaan van een extractievolume van 0,974 m³. Het te extraheren materiaal wordt vooraf geplaatst in een soort mand met een volume van 0,695 m³. Zo'n mand bestaat dan uit een cilindervormige buis, welke aan de boven- en onderzijde afgesloten wordt met een soort zeefplaat. Deze zeefplaat is permeabel voor het extractiesolvent, maar houdt het plantmateriaal op zijn plaats. De vulhoogte van het bed in de extractor is dan 90%.

Bij het ontwerpen van een proces worden de dimensies van bijvoorbeeld een extractor bepaald door onder andere de capaciteit van de extractor en de doorzet van het extractievolume. In hogedruk extractie processen zijn de investeringskosten dusdanig hoog, dat veelal optimalisatie plaats vindt aan de hand van minimalisatie van investeringskosten. Indien men men het volume van de extractor weet, kan men de dimensies van de extractor bepalen aan de hand van de meestal gehanteerde diameter (d) tot hoogte (h) verhouding. Aanbevolen worden de volgende (d:h)-verhoudingen:

Quirin [1990]	(d:h) = 1:4-6
Eggers en Sievers [1989]	
200 liter extractor	(d:h) = 1:4
2000 liter extractor	(d:h) = 1:5
Huber [1990]	(d:h) = 1:3-5
Hagen [1990]	
2000 liter extractor (figuur 46)	(d:h) = 1:5,125

In dit ontwerp wordt uitgegaan van een verhouding van 1:5 voor de extractor. Bij een vulhoogte van 90% worden de dimensies van het extractiebed:

diameter	d = 0,56 m
hoogte	h = 2,83 m
oppervlak doorsnede	A = 0,246 m ²

In het ontwerp zullen een drietal processen bekeken worden. Het eerste onderscheid dat gemaakt wordt, is in de extractiecondities. Er kan namelijk geëxtraheerd worden met vloeibaar of subkritisch kooldioxide en gasvormig kooldioxide bij een druk boven de kritische druk (=superkritische kooldioxide). Bij superkritische extractie kan men verder onderscheid maken tussen het op extractie-druk brengen van gasvormig kooldioxide door middel van een compressor (compressieproces) of van vloeibaar kooldioxide door middel van een pomp (pompproces). Bij de beschrijving van de processen zal gebruik gemaakt worden van temperatuur-entropie (T-S) diagrammen. In figuur 47 wordt zo'n T-S diagram gegeven, waarbij de gebieden van sub- en superkritisch fluïda zijn aangegeven.

Bij de beschrijving van de processen zal gebruik gemaakt worden van de volgende afkortingen om de diverse onderdelen van het proces aan te duiden:

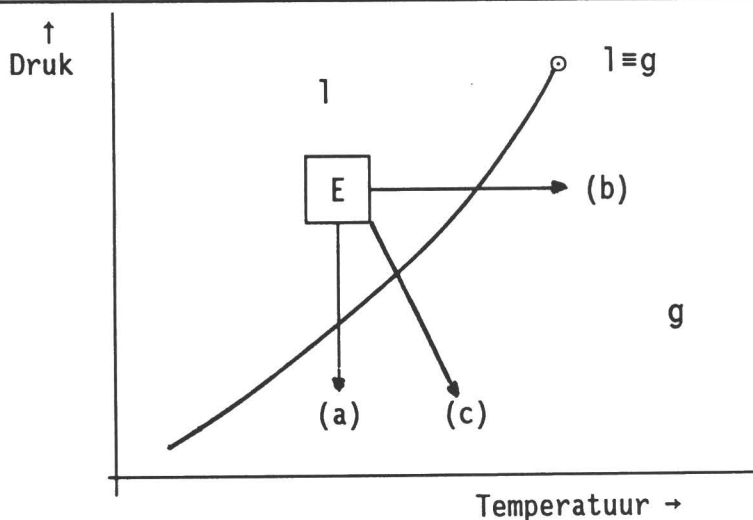
E	=	Extractor
A	=	Afscheider
AWW	=	Warmtewisselaar voor het afkoelen van de processtroom (c.q. een condensor)
OWW	=	Idem voor het opwarmen (c.q. een verdamper)
P	=	Pomp
C	=	Compressor
S	=	Smookklep of expansieventiel

5.2. BESCHRIJVING VAN MOGELIJKE PROCESVOERINGEN

5.2.1. EXTRACTIE MET VLOEIBAAR OF SUBKRITISCH KOOLDIOXIDE

Indien vloeibaar kooldioxide onder druk gehouden wordt, kan het behandeld worden als een normale vloeistof. Het oplosmiddel en de opgelost stof worden dan gescheiden door verdamping (temperatuurverhoging of drukverlaging) [Francis, 1954]. In vergelijking met conventionele, meer polaire oplosmiddelen heeft vloeibaar kooldioxide een matig oplossend vermogen vanwege de hoge dichtheid en een lage temperatuur (in extracties vaak tussen de 0 en 20°C) [Brogle, 1982]. Een hogere extractietemperatuur houdt ook in een hogere druk om kooldioxide vloeibaar te houden. Dit kan kostenverhogend werken, indien de oplosbaarheid en daarmee de extractietijd niet voldoende afnemen. Volgens Moyler [1988] liggen de normale werkcondities bij extractie met vloeibaar kooldioxide tussen de 0 en 10°C en 50 en 80 bar.

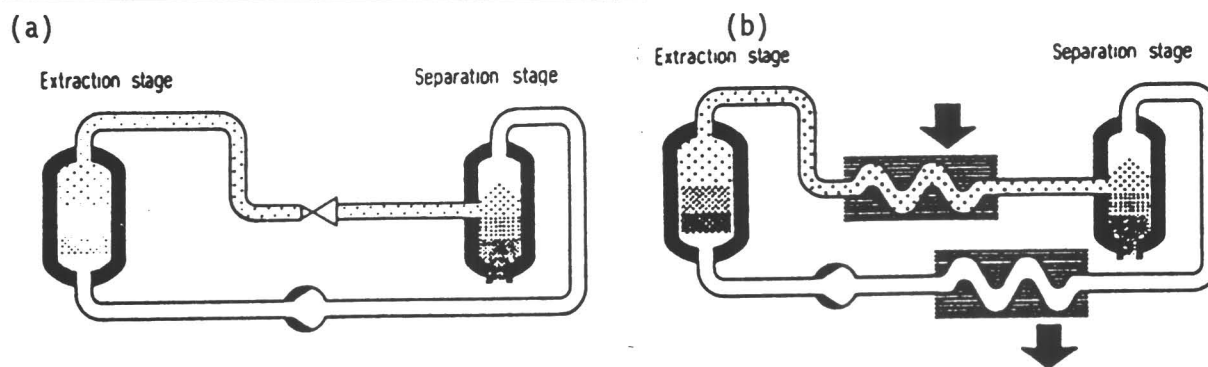
Bij een subkritische extractie komt men nooit in het superkritische gebied. Dientengevolge vindt er dan ook twee maal een fasenovergang plaats: voor het op extractiecondities brengen van het kooldioxide en bij de afscheiding. Deze fasenovergangen kan men op verschillende manieren bereiken, waarbij het proces weergegeven kan worden in een P-T diagram (Figuur 48:



Figuur 48: De mogelijke procesvoeringen voor een subkritische extractie weergegeven in een P-T diagram.

- (a) door verlagen van de druk bij constante temperatuur, de zogehete "isotherme methode" (Figuur 49a);
- (b) door verhogen van de temperatuur bij constante druk, de zogehete "isobare methode" (Figuur 49b);
- (c) door zowel de druk als de temperatuur te variëren.

Figuur 49: Diagrammen voor hogedruk extractie met afscheiding door middel van (a) drukreductie en (b) temperatuurverandering [Eggers en Tschierch, 1980].

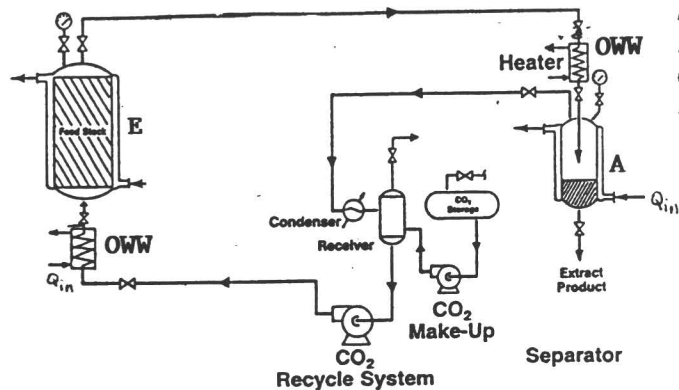


Het isotherme proces kenmerkt zich door een drukverandering van slecht enkele bars. Een nadeel hiervan is dat de compressieverhouding erg klein is bij de gehanteerde relatief hoge drukken. Dit geeft problemen bij de fabricage van compressoren, aangezien een compressor via maatwerk wordt gefabriceerd. Verder is het zo dat compressoren nooit de overgang van damp naar vloeistoffase kunnen bereiken. De vorming van vloeistof in de gasfase kan bij het gebruik van een centrifugale compressor de schoepen beschadigen en bij een reciproke compressor krijgt men problemen met het volume van de cilinder. Doorgaans bereikt men dan ook de faseovergang in een koelingsstap die op de compressie volgt. Om bovenstaande redenen is het drukproces een niet erg waarschijnlijk proces.

Het proces met temperatuurvariatie kenmerkt zich door een isobare temperatuurverhoging van een tiental graden om de fasenovergangen zonder problemen te bereiken. Uit figuur 49b volgt het voordeel van het proces. Het proces bestaat naast de extractor en afscheider eigenlijk alleen maar uit twee warmtewisselaars en een pomp voor de circulatie. Er zijn dus haast geen bewegende delen. De pomp dient alleen maar de drukverliezen over de diverse onderdelen te compenseren. In het extreme geval zal deze hooguit een vijftal bars bedragen [Smit, 1987]. Het probleem dat zich bij dit proces kan voordoen, is verstopping van de verdamper. Dit kan men echter voorkomen door de pijpen van de verdamper verticaal te plaatsen, de temperatuur niet te laag laten worden en eventueel door het schoontrillen met geluid.

Het druk-temperatuurproces wordt gekenmerkt door zowel een druk- als een temperatuurverandering om de fasenovergangen te bewerkstelligen. Het proces speelt zich dus af tussen de twee hiervoor genoemde (theoretische) processen, die eigenlijk gelden als limieten van de praktische mogelijkheden. Voor dit proces geldt in feite hetzelfde als voor een drukproces: de drukvallen zijn te klein om er een dure compressor aan te spenderen. Het

proces zal daarom verder niet meer beschouwd worden en wordt alleen nog het temperatuurproces (figuur 50) voor subkritische extractie doorberekend.



Figuur 50: Processchema voor subkritische extractie en afscheiding door middel van temperatuurverhoging.

5.2.2. EXTRACTIE MET SUPERKRITISCH KOOLDIOXIDE: COMPRESSIEPROCES

Bij extracties met behulp van superkritische kooldioxide moet de temperatuur in het algemeen beneden de 70°C blijven om thermische degradatie van de aromatische componenten te voorkomen. De bijbehorende druk voor een voldoende hoog oplossend vermogen ligt dan tussen de 90 en 350 bar. Het gehele proces speelt zich af in het superkritische gebied, waarbij dus geen onderscheid gemaakt kan worden tussen de vloeistof- en gasfase. Echter de extractie vindt plaats met een solvent, welke een dichtheid heeft die de dichtheid van een vloeistof benaderd, terwijl bij de afscheiding de dichtheid van een gas wordt benaderd. Dit betekent dus dat er grote trajecten afgelegd dienen te worden door druk en temperatuur.

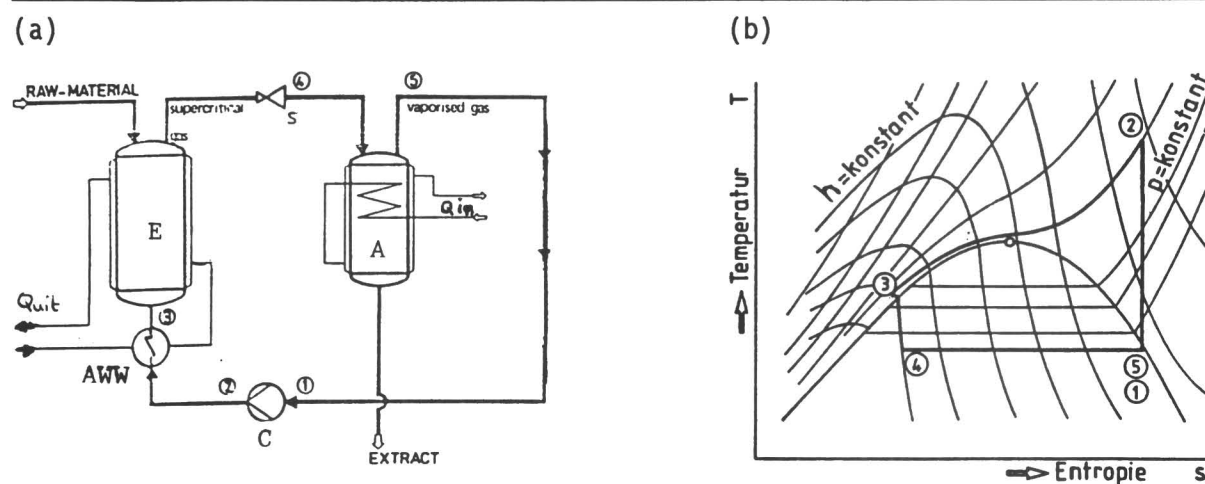
Het compressieproces (Figuur 51a) gaat uit van een verdichting van de gasfase na de afscheider tot extractiecondities. Een voorbeeld van de procesgang in een T-S diagram wordt gegeven in figuur 51b. De compressor zuigt gasvormig kooldioxide direct aan uit de afscheider (1→2) en comprimeert het gas tot de extractiedruk. Doordat compressie gepaard gaat met warmteontwikkeling dient er afgekoeld te worden tot de extractietemperatuur (2→3). De extractiecondities van het kooldioxide wordt dus weergegeven door punt (3) in figuur 51b. Tussen de extractor en afscheider in bevindt zich een smoorklep of expansieventiel, waardoor het kooldioxide isenthalpisch in druk verlaagd wordt tot de druk in de afscheider (3→4). In het algemeen wordt de druk van het kooldioxide van 150 bar gereduceerd tot 40-60 bar [Lack en Marr, 1988]. Hierbij komt men meestal in het tweefasengebied (4). Bij het bereiken van het tweefasengebied wordt de vloeibare kooldioxide isobaar en isotherm verdampt in de afscheider (4→5). Het gasvormige kooldioxide wordt weer aangezogen door de compressor (5=1), zodat de kringloop compleet is.

Het oplossend vermogen van de kooldioxide in de afscheider is zeer sterk gereduceerd. Er ontstaan in feite drie fasen in de afscheider: de vloeibare kooldioxide-fase, het onbeladen gasvormige kooldioxide en het niet meer in

oplossing zijnde extract. In de afscheider zakken de extractdeeltjes naar de bodem en worden daar hetzij periodiek hetzij continu afgevoerd. Door middel van warmteuitwisseling wordt de hoeveelheid damp-vloeistof in de afscheider in de gewenste verhouding gebracht. Om een goede afscheiding van het extract te waarborgen wordt namelijk een bepaalde hoeveelheid vloeibare kooldioxide in de afscheider gehandhaafd [Van Noorle Janssen, 1986]. De temperatuur in de afscheider is dan gelijk aan de verdampingstemperatuur behorende bij de druk in de afscheider.

Als de compressieverhouding onder de waarde 3-5 ligt zal er doorgaans in een enkele stap in druk verhoogd worden, zodat men alleen een nakoeler gebruikt. Ligt deze waarde hoger dan zal men in verschillende stappen het kooldioxide moeten comprimeren. Meestal maakt men hierbij gebruik van één of meerdere tussenkoelers.

Figuur 51: Het compressieproces; (a) Een schematische weergave van het proces [Lack en Marr, 1988] met (b) het bijhorende T-S diagram [Lack, 1985].

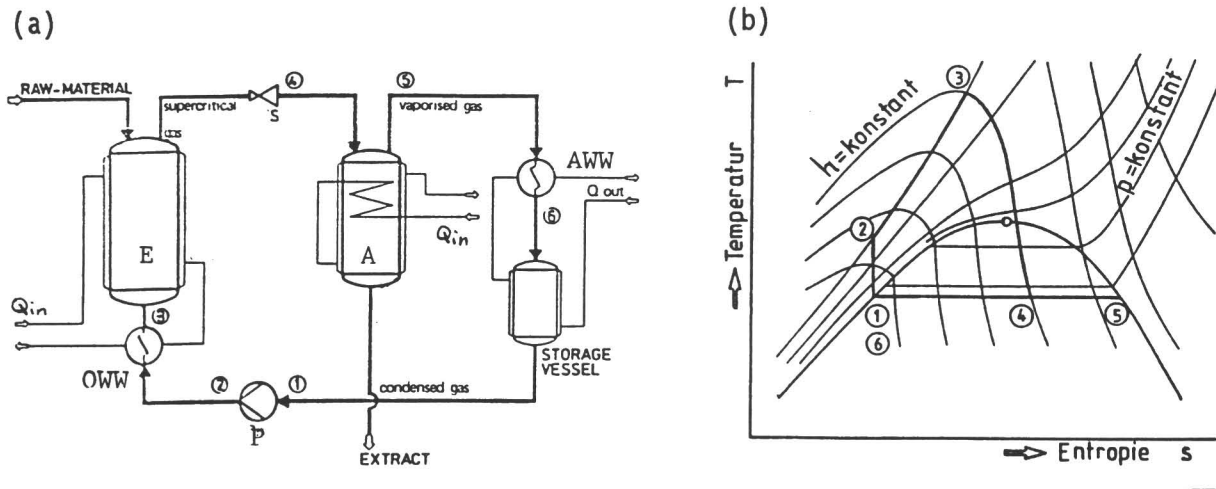


5.2.3. EXTRACTIE MET SUPERKRITISCH KOOLDIOXIDE: POMPPROCES

In het pompproces (Figuur 52a) is de gang door het T-S diagram (Figuur 52b) net omgekeerd aan die van het compressieproces. Met behulp van een pomp wordt vloeibare kooldioxide gebracht op extractiedruk (1-2). Na de pomp wordt het kooldioxide isobaar opgewarmd (2-3) tot de gewenste extractietemperatuur. De extractiecondities worden dus weergegeven door punt (3) in figuur 52b. Na het beladen van de solvent wordt de druk weer isenthalpisch verlaagd met behulp van een smoorklep (3-4). Komt men hierbij weer in het tweefasen gebied, dan dient de vloeibare kooldioxide weer isobaar en isotherm verdampt te worden (4-5) om de afscheiding van opgeloste stoffen te bewerkstelligen. Na de afscheiding stroomt het gasvormige kooldioxide door een condensor, waarin de kooldioxide volledig condenseert (5-6). In de praktijk hanteert men in het algemeen een temperatuur, die 5°C lager ligt dan het vloeistof-damp punt bij de bijbehorende druk [Lack, 1985]. Dit voorkomt tevens gasvorming door drukval in de leidingen, die de pompwerking

zou kunnen hinderen. De vloeibaar geworden kooldioxide wordt weer aangezogen door de pomp, zodat de kringloop weer gesloten is.

Figuur 52: Het pompproces; (a) Een schematische weergave van het proces [Lack en Marr, 1988] met (b) het bijhorende T-S diagram [Lack, 1985].



Opgemerkt dient nog te worden dat zowel bij het beschreven compressieproces als het pompproces de afscheiding (verlaging van het oplossend vermogen van kooldioxide) bewerkstelligd wordt door isotherme drukverlaging. Bij deze processen is net als bij subkritische extractie een isobare methode mogelijk. Het nadeel van de isobare methode is dat een gedeelte van het opgeloste materiaal achterblijft in de nog steeds superkritische fase zelfs na een temperatuurstoename. Erg vluchtige componenten zijn dan vanwege hun eigen dampspanning bij deze hoge temperatuur moeilijk te verwijderen. Aan de andere kant zijn vele componenten (voornamelijk natuur producten) niet bestand tegen zulke hoge temperaturen, welke nodig zijn bij dit proces. De temperatuur in de afscheider dient in de meeste gevallen 100°C of hoger te zijn [Eisenbach, 1987]. Dit proces wordt dus buiten beschouwing gelaten.

5.2.4. KWANTITATIEVE VERGELIJKING VAN DE PROCESSEN

Bovenstaande processen vertonen één belangrijke overeenkomst. De afscheiding vindt plaats in het subkritische gebied en wel op de damplijn van kooldioxide. Dit is bij superkritische extractie de meest toegepaste methode [Zobel, 1990]. De nog gedeeltelijk vloeibare kooldioxide dient dan door middel van indirecte verwarming verdampt te worden. Deze methode kent twee voordelen. De restconcentratie van het extract in het gasvormige kooldioxide is relatief klein tot nagenoeg nul bij weinig-vluchtige verbindingen bij een temperatuur en druk beneden het kritische punt van kooldioxide. Een ander voordeel is, dat de vorming van druppeltjes etherische olie in het extractie-medium beter verloopt indien er vloeibare kooldioxide achterblijft in de afscheider. Meestal handhaaft men dan ook een constant niveau aan vloeibare kooldioxide in de afscheider.

Het grote verschil tussen de processen ligt vooral in het vlak van de apparatuur. Het gebruik van een compressor is in het algemeen kostbaarder met betrekking tot investeringskosten dan een pomp, terwijl ook het gebruikte vermogen bij een compressor hoger ligt. In een compressor wordt het grootste gedeelte van de toegevoerde energie omgezet in warmte. Brengt men bijvoorbeeld kooldioxide van 60 bar en 25°C isentropisch op een druk van 350 bar, dan stijgt de temperatuur tot 147°C [Winter, 1980]. Een pomp moet een bijna incompressibel medium in druk verhogen, waardoor de temperatuur van het medium verwaarloosbaar klein zal stijgen. Echter in een pompproces moet meer warmte overgedragen worden, waardoor de productiekosten hoger zullen liggen. Dit kan een nadeel zijn voor het pompproces.

In het geval van superkritische extractie moeten veelal grote druk- en temperatuurtrajecten worden afgelegd. Dit zal onvermijdelijk gepaard gaan met hoge energieconsumptie. Bij een subkritische extractie behoeft de circulatiepomp alleen de drukval over de diverse onderdelen te compenseren.

Samenvattend kan men stellen dat bewegende delen in een proces veel duurder zijn dan statische delen, zodat men liever de extractie subkritisch wil bedrijven. Echter indien bij een proces de temperatuur moet dalen tot omgevingstemperatuur of zelfs lager dan zijn dure koelmachines nodig om de vereiste condensatiestappen te verkrijgen. Bijvoorbeeld in het geval van het pompproces wordt dit proces aantrekkelijk, indien bij de heersende druk het extractie gas vloeibaar gemaakt kan worden door warmteuitwisseling met normaal koelwater [Eisenbach, 1987]. Gassen die minder makkelijk vloeibaar gemaakt kunnen worden zullen gecomprimeerd moeten worden met een compressor. Het gebruik van een solvent met dezelfde extractie kwaliteiten, maar een hogere kritische temperatuur en liefst een lagere kritische druk kan dan ook aanbevelingswaardig zijn. Dit valt echter buiten beschouwing van dit ontwerp.

Verder wil men meestal een proces bij een zo'n laag mogelijke druk uitvoeren. Echter de kosten van een proces worden bepaald door zowel investerings- als productiekosten. Het kan dus mogelijk zijn dat grotere investeringen kunnen leiden tot een goedkopere productie.

5.2.5. PROCESCONDITIES IN EXTRACTOR EN AFSCHIEDER

Volgens Stahl en Schilz [1976] moet de extractiedruk bij een temperatuur van 40°C minimaal 70 bar zijn om pepermuntolie te kunnen extraheren uit pepermuntplanten. Onder deze omstandigheden worden voornamelijk de monoterpenen geëxtraheerd. Voor de extractie van de sesquiterpenen dient de druk bij deze temperatuur minimaal 80 bar te zijn. Bij deze druk treedt ook een duidelijke verbetering op van het extractierendement.

De maximale druk voor de extractie is dan 150 bar. Boven deze druk wordt naast etherische oliën ook een aanzienlijke hoeveelheid aan wassen (bijvoorbeeld het cuticularwas) en harsen meegeëxtraheerd [Quirin et al., 1987]. Dit dient zoveel mogelijk voorkomen te worden. Een ander voordeel is dat de investeringskosten voor een hogedruk extractie unit tot drukken van ongeveer 150 bar niet excessief hoog zijn [King et al., 1987b].

Door Quirin et al. [1987] aangeraden om bij een selectieve extractie de condities in de extractor zodanig te kiezen dat de oplosbaarheid van etherische oliën ongeveer 1-5 massa-% bedraagt. Bij een extractie-temperatuur van 70°C werken Quirin et al. [1987] bij een druk van 120 bar voor de extractie van etherische oliën. De condities van de afscheiding zijn dan een temperatuur van 10-20°C en een zodanige druk dat er gasvormig kooldioxide kan ontstaan.

Op voorstel van Lenhard [1990] wordt een extractie temperatuur gekozen van 40°C (superkritische extractie). De bijbehorende druk wordt 120 bar genomen. Ter vergelijking wordt ook een berekening gedaan bij 60°C en 160 bar. De oplosbaarheden onder deze omstandigheden zijn namelijk vergelijkbaar. De temperatuur in de afscheider wordt gehandhaafd op 27°C. Hierdoor is het namelijk mogelijk om in het pompproces het gasvormige kooldioxide met behulp van koelwater met een temperatuur van 20°C te condenseren en de condities in het voorraadvat op peil te houden. Door Lack [1985] wordt geadviseerd de temperatuur in het buffervat 5°C lager te kiezen, dan de damp temperatuur van kooldioxide bij de heersende druk. Dit heeft als voordeel dat er geen gasvorming ontstaat in het buffervat en in de recirculatiepomp.

In het geval van subkritische extractie worden een tweetal temperaturen gekozen, namelijk 10 en 20°C. Ook in dit geval wordt om gasvorming te voorkomen een zodanige druk gekozen dat men 5°C lager zit dan de dampspanningslijn van kooldioxide. Met andere woorden bij een isobare temperatuurstijging van 5°C zit men in het vloeistof-damp gebied van kooldioxide ofwel de condities in de afscheider. De bijbehorende drukken zijn dan respectievelijk 50,85 en 64,36 bar.

5.3. BEPALING VAN DE EXTRACTIEDUUR

Voor de bepaling van de extractieduur wordt uitgegaan van een massaflow van 5,13 kg/h. Dit is het gemiddelde van de massastromen, zoals deze gebruikt zijn door Udaya Sankar [1989]. Met het massatransportmodel wordt de geëxtraheerde hoeveelheid peper-olie bepaald bij 80 en 100 bar. Hieruit wordt de extractie-opbrengst bepaald bij 120 bar of 160 bar. Uit de verhoudingen van de verzadigingsconcentratie en de uitgaande concentratie wordt de extractieduur bepaald. Met behulp van de opschalingsregels volgens Eggers en Sievers [1989] kan men dan de extractieduur bepalen in de productie-plant. Het resultaat van deze berekeningen is vermeld in tabel 17 en 18. De gegeven getallen staan in volgorde van berekening en verder is hierbij uitgegaan van de volgende algemene invoer gegevens:

Extractie van peper-olie (pilot-plant):

deeltjes diameter	$d = 5,05 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
hoogte extractor	$H_1^p = 0,396 \text{ m}$
diameter extractor	$D_1 = 0,0792 \text{ m}$
massastroom kooldioxide	$\Phi_m = 5,13 \text{ kg/h}$

Extractie van munt-olie (productie-plant):

hoogte extractor	$H_2 = 2,83 \text{ m}$
diameter extractor	$D_2 = 0,56 \text{ m}$
extractieopbrengst	$E = 0,028$

Tabel 17: Bepaling van de extractieduur bij de extractiecondities van 40°C (313,15 K) en 120 bar.

Grootheid	p=80 bar	p=100 bar	p=120 bar
<i>Extractie peper-olie in pilot-plant:</i>			
c_o [kg/m ³]	1,366	113,2	332,6
ρ [kg/m ³]	281,170	626,506	721,888
Φ_v [10 ⁶ ·m ³ /s]	5,068	2,274	1,974
μ [10 ⁵ ·Pa·s]	2,414	5,364	6,262
D [10 ⁸ ·m/s]	3,10	1,77	1,33
Sc	2,77	4,84	
Re	6,05	2,72	
Sh	6,55	5,39	
β_u [10 ⁴ ·m/s]	4,02	1,89	
S-actief [10 ³ ·m ²]	1,585	0,2707	
c_u [kg/m ³]	0,1613	2,519	
\dot{m} [10 ⁷ ·kg/s]	8,177	57,28	106,4
c_u [kg/m ³]			5,390
c_u/c_o	0,118	0,0223	0,0162
<i>Extractie munt-olie in pilot-plant:</i>			
c_o [kg/m ³]	1,104	90,66	262,6
c_u [kg/m ³]	0,1304	2,017	4,256
\dot{m} [10 ⁷ ·kg/s]	6,609	45,88	84,01
<i>Extractie munt-olie in productie-plant:</i>			
$w_{o,1}$			0,267
$w_{u,1}$			0,00586
k			0,0561
$w_{u,2}$			0,0392
$c_{u,2}$			29,45
$c_{u,2}/c_o$			0,112
$(m_b/\Phi_m)_1$			0,1712
$\tau_{e,1}$ [h]			0,817 → $t_e=3,07$ h
$(m_b/\Phi_m)_2$ [h]			1,223
$\tau_{e,2}$ [h]			0,875 → $t_e=3,28$ h
$\Phi_{m,2}$ [kg/h]			255,7
$\Phi_{n,2}$ [kmol/h]			5,810

Tabel 18: Bepaling van de extractieduur bij de extractiecondities van 60°C (333,15 K) en 160 bar.

Grootheid	p=80 bar	p=100 bar	p=160 bar
<i>Extractie peper-olie in pilot-plant:</i>			
c_o [kg/m ³]	0,727	2,681	182,3
ρ [kg/m ³]	191,290	291,875	640,726
Φ_v [10 ⁶ ·m ³ /s]	7,449	4,882	2,224
μ [10 ⁵ ·Pa·s]	2,174	2,520	4,865
D [10 ⁸ ·m/s]	4,60	2,95	1,56
Sc	2,47	2,93	
Re	6,72	5,80	
Sh	6,66	6,52	
β_u [10 ⁴ ·m/s]	6,08	3,80	
S-actief [10 ³ ·m ²]	7,854	12,84	
c_u [kg/m ³]	0,3439	1,694	
\dot{m} [10 ⁶ ·kg/s]	2,562	8,273	→→→→→ 25,41
c_u [kg/m ³]			11,423
c_u/c_o	0,473	0,632	0,06265
<i>Extractie munt-olie in pilot-plant:</i>			
c_o [kg/m ³]	0,6730	2,482	167,9
c_u [kg/m ³]	0,3184	1,568	10,53
\dot{m} [10 ⁶ ·kg/s]	2,372	7,659	23,40
<i>Extractie munt-olie in productie-plant:</i>			
$w_{o,1}$			0,207
$w_{u,1}$			0,01616
k			0,2045
$w_{u,2}$			0,09125
$c_{u,2}$			64,30
$c_{u,2}/c_o$			0,383
$(m_b/\Phi_m)_1$			0,1712
$\tau_{e,1}$ [h]			0,297 →→→ $t_e=1,11$ h
$(m_b/\Phi_m)_2$ [h]			1,223
$\tau_{e,2}$ [h]			0,375 →→→ $t_e=1,41$ h
$\Phi_{m,2}$ [kg/h]			255,7
$\Phi_{n,2}$ [kmol/h]			5,810

Het bepalen van de extractietijd in het geval van subkritische extractie is niet mogelijk op basis van bovenstaande gegevens. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van de extractiegegevens van kardemon bij 20°C met vloeibaar kooldioxide [Naik et al., 1989]. Voor de extractie zijn de volgende grootheden bekend:

$$\begin{aligned}\dot{\Phi}^m &= 0,258 \text{ kg/h} \\ h^m &= 0,174 \text{ m} \\ \rho_b &= 286 \text{ kg/m}^3 \\ E^b &= 0,094 \\ t_e \text{ (opbrengst=25\%)} &= 80 \text{ s}\end{aligned}$$

De verzadigingsconcentratie van kardemon is niet bekend, maar zal gezien de samenstelling van de olie gelijk gesteld worden aan die van munt-olie:

$$c_o = 195 \text{ kg/m}^3$$

Uit bovenstaande gegevens volgt dat de massafractie olie in de uitgaande stroom 0,0699 moet zijn. Vervolgens dient er gecorrigeerd te worden voor de veranderende bulkdichtheid, die in het geval van muntplanten namelijk 450 kg/m³ bedraagt. Bij eenzelfde ingaande stroom kan er dus verhoudingsgewijs meer olie geëxtraheerd worden uit de muntplanten. Deze extra verhoging wordt gerelateerd aan een toename in bedhoogte:

$$H_1 = \frac{450}{286} \cdot 0,174 = 0,274 \text{ m}$$

Met behulp van de vergelijking $w_u = w_o \cdot (1 - \exp(-k \cdot H))$ kan de verhouding berekend worden voor munt, dus:

$$w_{u,1} = 0,0981$$

De verder opschaling van de procesgegevens vindt nu weer plaats op basis van de hoogte $H_1 = 0,174 \text{ m}$. Hieruit volgt dus:

$$\begin{aligned}w_{u,2} &= 0,1957 \approx w_{o,1} \\ t_e &= 5,25 \text{ h}\end{aligned}$$

Deze extractietijd komt goed overeen met bijvoorbeeld de extractie van hop met subkritisch kooldioxide bij 25°C. Deze bedraagt dan namelijk 5 h [Sievers en Eggers, 1989]. Uit bovenstaande berekeningen volgt dat de concentratie in de uitgaande stroom bijna de verzadigingsconcentratie is. Op basis van dit gegeven kan men ook de extractietijd inschatten van de extractie bij 10°C:

$$\begin{aligned}c_o &= 177,5 \text{ kg/m}^3 \\ w_u \approx w_o &= 0,1695 \\ t_e &= 6,06 \text{ h}\end{aligned}$$

Opgemerkt dient nog te worden dat ook bij de subkritische extractie de massa flow van de kooldioxide gelijk is aan die bij superkritische extractie, namelijk:

$$\Phi_{m,2} = 255,7 \text{ kg/h}$$

$$\Phi_{n,2} = 5,810 \text{ kmol/h}$$

5.4. BEPALING VAN HET (SPECIFIEKE) ENERGIEVERBRUIK

In het algemeen kan men bij het ontwerpen van een productie unit kiezen uit diverse uitvoeringsvormen van de verschillende onderdelen. Zo zijn plunjer- en centrifugaalpompen, zuigercompressoren enzovoort allemaal mogelijke apparaten om de druk te verhogen. Zij kunnen aangedreven worden door onder andere electromotoren, stoomturbines en hogedruk lucht. Echter in dit ontwerp zijn we niet geïnteresseerd in een precies ontwerp van deze apparatuur, maar in de specificaties van energieverbruik voor een steady-state proces om de druk en temperatuur van een fluïd te veranderen. De diverse onderdelen van de extractie-unit zullen dus min of meer beschouwd worden als 'black-boxes'.

De belangrijkste bewerking in een extractieproces onder hogedruk is het op druk brengen van het extractiemedium. Hiervoor zijn een tweetal mogelijkheden, namelijk een pomp bij vloeistoffen en een compressor bij gassen. Beide zijn thermodynamisch gezien equivalent, waardoor de energiebalans over een pomp of een compressor met dezelfde vergelijkingen berekend kan worden. In beide gevallen wordt het proces bekeken ten opzichte van het ideale, reversibele adiabatische proces, waarbij veranderingen in de kinetische en potentiële energie verwaarloosd worden. In zo'n ideaal proces verandert de entropie van de uitgaande stroom niet ten opzichte van de ingaande stroom. De minimale hoeveelheid energie die aan het medium toegevoerd moet worden is dus gelijk aan het enthalpieverschil:

$$W_s(\text{isentropisch}) = -(\Delta H)_s$$

In werkelijkheid is het energieverbruik hoger. Dit hoger verbruik wordt uitgedrukt in een efficiency:

$$\eta = \frac{W_s(\text{isentropisch})}{W_s} = \frac{(\Delta H)_s}{\Delta H}$$

Bij dit proces ontwerp wordt gerekend met een efficiency van 75%. Uitgaande van eenzelfde drukverandering in het niet-ideale proces als in het ideale proces kan men de temperatuur berekenen van de uitgaande stroom, indien de drukverandering en de temperatuur en druk van de ingaande stroom bekend zijn.

De pomp c.q. compressor wordt in dit ontwerp elektrisch aangedreven. De electromotor brengt hierbij zijn energie over door middel van een tandwielkast. De rendementen van deze apparatuur zijn respectievelijk 96% en 97% (Liedekerken en Tans, 1977). De benodigde elektrische energie kan nu uit de asarbeid berekend worden:

$$W_e = \frac{W_s}{0,93} = \frac{W_s(\text{isentropisch})}{0,93 \cdot 0,75}$$

De extractor werkt isothermisch. Hoeveel energie hieraan toegevoerd moet worden is alleen te bepalen aan de hand van de drukval over de extractor en door energieverlies aan de omgeving. De drukval over de extractor ligt meestal in de orde grootte van 0,1-0,5 bar [Zobel, 1990]. Bij een hogere drukval riskeert men samendrukking van het plantmateriaal tot "één massieve massa", waardoor extractie onmogelijk wordt. Echter ook in de apparaten van de extractie-unit zal de druk door wrijving afnemen. Voor vereenvoudiging van de procesberekeningen wordt aangenomen dat de totale drukval in het systeem 5 bar bedraagt [Smit, 1987] en dat deze drukval in de extractor plaatsvindt. Voor deze expansie zal warmte toegevoerd moeten worden aan de extractor. Deze drukval dient dus extra opgebouwd te worden door de pomp of compressor.

Om een indruk te krijgen van de drukval over de kolom wordt gebruik gemaakt van een relatie die door Carman en anderen is afgeleid en beschreven is door Coulson en Richardson [1978, p.129-132]. Deze relatie legt een verband tussen een gemodificeerde Reynoldsgetal (Re_1) en een gemodificeerde wrijvingsfactor ($R_1/\rho \cdot u_f^2$). Uit deze relatie kan men de drukval ten gevolge van de wrijving van de fluïd in de kolom berekenen over een gepakte kolom met vaste deeltjes. De berekening is hier als voorbeeld uitgewerkt voor de extractiecondities bij 10°C:

$$\frac{R_1}{\rho \cdot u_f^2} = 5 \cdot Re_1^{-1} + 0,4 \cdot Re_1^{-0,1} = \frac{\epsilon^3}{S \cdot (1-\epsilon)} \cdot \frac{(-\Delta P)}{H} \cdot \frac{1}{\rho \cdot u^2}$$

met

$$\begin{aligned} \epsilon &= 0,567 \quad \text{en} \quad S = 7445 \text{ m}^2/\text{m}^3 \quad (\text{p.78}) \\ H &= 2,83 \text{ m} \quad \text{en} \quad D = 0,56 \text{ m} \quad (\text{p.88}) \\ \rho &= 19,762 \text{ kmol}/\text{m}^2 = 869,73 \text{ kg}/\text{m}^3 \\ \Phi &= 5,810 \text{ kmol}/\text{h} \quad (\text{p.99}) \\ u_f^n &= \Phi / (3600 \cdot \rho \cdot \frac{1}{4} \pi D^2) = 3,316 \cdot 10^{-4} \text{ m}/\text{s} \end{aligned}$$

$$Re_1 = \frac{u \cdot \rho}{S \cdot (1-\epsilon) \cdot \mu}$$

$$\mu = 8,584 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Hieruit volgt dat de drukval over de kolom ongeveer 25 Pa zou bedragen. Met deze berekende waarde moet men voorzichtig zijn, omdat het uitgangsmateriaal nogal ongebruikelijk van vorm is en dichtgepakt. Eventuele experimenten moeten in dit geval uitkomst brengen. De berekende drukval is verder kleiner dan de statische druk ($=\rho \cdot g \cdot H$) in de kolom. Deze druk bedraagt ongeveer 0,24 bar ofwel 24000 Pa.

In de extractor wordt geen rekening gehouden met warmte-effecten ten gevolge van het oplossen van de componenten in kooldioxide. De concentraties van de componenten zijn zo laag, dat een eventueel effect zeer gering is.

Bij de superkritische extractie is de volgende processtap een expansie-ventiel. Het primaire resultaat van dit proces is een scherpe drukdaling van het medium. Hierdoor zal er geen warmte uitgewisseld worden met de omgeving en wordt er geen arbeid verricht. Het proces wordt dus isenthalpische beschouwd:

$$\Delta H = 0$$

In het werkgebied van de extractie- en scheidings-condities is de Joule-Thomson coëfficiënt negatief. Drukverlaging zal dus resulteren in een daling van de temperatuur. Hierdoor is het waarschijnlijk niet noodzakelijk een extra warmtewisselaar aan te brengen tussen expansieventiel en afscheider. Dit is alleen noodzakelijk als de capaciteit van het verdampen van vloeibaar kooldioxide in de afscheider onvoldoende is.

Door de expansie komt men in het twee fasengebied van kooldioxide. Door dit te beschouwen als een soort mengsel kan men de enthalpie van de uitgaande stroom berekenen uit de enthalpieën van de gasfase en de vloeistoffase:

$$H = \alpha_1 \cdot H_l + (1 - \alpha_1) \cdot H_g$$

$$\text{met } \alpha_1 = \text{fractie vloeistof die ontstaat} = \frac{H - H_g}{H_l - H_g}$$

In de afscheider dient de hoeveelheid ontstane vloeibare kooldioxide verdampt te worden, waarbij nog vloeistof aanwezig moet blijven in de afscheider. In de afscheider heeft men dus te maken met een vloeistof-gas evenwicht. Hierbij wordt aangenomen dat de hoeveelheid kooldioxide die meegaat met het extract verwaarloosbaar klein is en dat het vloeistofniveau, welke gecreëerd is gedurende het opstarten van de extractor gelijk blijft. De benodigde hoeveelheid warmte om de vloeistof isobaar te verdampen is dan:

$$Q = \alpha_1 \cdot (H_{\text{CO}_2, \text{g}} - H_{\text{CO}_2, \text{l}})$$

De benodigde warmte voor deze verdamping wordt verkregen door lagedruk stoom (3 bar; 0,3 MPa) isobaar te laten condenseren. Bij dit ontwerp wordt aangenomen dat de warmte van de uitwendige verwarming niet volledig benut wordt voor de verdamping van vloeibaar kooldioxide. Indien men aanneemt dat de niet-benutte fractie ongeveer 10% is, dan is de hoeveelheid toegevoerde warmte door middel van de gebruikte lagedruk stoom, die door warmteuitwisseling condenseert:

$$Q_i = 1,1 \cdot Q = m \cdot (h_{\text{stoom}} - h_{\text{water}})$$

$$\begin{aligned} \text{met } m &= \text{massa toegevoegde stoom van 3 bar en } 150^\circ\text{C in kg;} \\ h_{\text{stoom}} &= 2760,4 \text{ kJ/kg} \\ h_{\text{water}} &= 561,429 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

In het pompproces is de volgende processtap een warmtewisselaar (condensor), waarbij het gasvormige kooldioxide wordt omgezet in vloeibaar kooldioxide. Dit vloeibare kooldioxide wordt in het buffervat verder afgekoeld tot 5°C onder de vloeistof-damplijn. Voor het afkoelen wordt gebruik gemaakt van koelwater met een begintemperatuur van 20°C en een eindtemperatuur van 25°C ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$). Ook hiervoor is weer 10% meer nodig dan in het ideale geval noodzakelijk is. Verder wordt weer aangenomen dat het warmteuitwisselingsproces isobaar verloopt. De afgevoerde hoeveelheid warmte wordt dus voor afscheider en warmtewisselaar samen:

$$Q_u = 1,1 \cdot (H_{\text{CO}_2, \text{g}} - H_{\text{CO}_2, \text{l}}) = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

met m = toegevoerde massa water in kg
 C_p = gemiddelde warmtecapaciteit van water over het
 temperatuur-traject = 4,1807 kJ/kg·K

Bij de subkritische extractie wordt uitgegaan van een verdamping van 80% in de warmtewisselaar voorafgaande aan de afscheider. De andere 20% vloeistof wordt verdampt in de afscheider. Verder werkt men bij deze extractie onder of net boven de omgevingstemperatuur. Hierdoor kan men niet direct koelwater gebruiken. Het gebruikte koelwater dient dus eerst gekoeld te worden. Voor deze koeling wordt een koude equivalent (Q_{ref}) berekend ten opzichte van de te onttrekken warmte (Q_u):

$$Q_{ref} = 1,1 \cdot Q_u$$

In dit ontwerp zal niet gekeken worden naar energierterugwinningstechnieken. Er vindt geen warmte-integratieplaats en de drukenergie wordt niet via bijvoorbeeld een gasturbine teruggewonnen. Dit laatste wordt ook zeer bemoeilijkt, doordat er tijdens de drukverlaging vloeibaar kooldioxide en druppeltjes olie ontstaan, die de schoepen van een gasturbine kunnen beschadigen.

Aan de hand van bovenstaande gevens zijn energiebalansen opgesteld die variëren per extractieconditie. De balansen zijn in zogehete Sankey diagrammen weergegeven in Appendix A. Hierbij zijn de energieën uitgerekend per kmol kooldioxide. Door vermenigvuldiging van deze waarden met de mol-flow van kooldioxide en de tijdsduur van de extractie kan men de benodigde energie bepalen per extractie. De uitkomsten van deze berekeningen zijn samengevat in tabel 19. Hierbij en in de volgende paragrafen wordt gebruik gemaakt van een codering om de diverse processen te onderscheiden. De betekenis van deze codes zijn:

- P40 = Superkritische extractie bij een temperatuur van 40°C en een druk van 120 bar, waarbij de extractiedruk opgebracht wordt door een pomp;
- P60 = idem bij 60°C en 160 bar;
- C40 = Superkritische extractie bij een temperatuur van 40°C en een druk van 120 bar, waarbij de extractiedruk opgebracht wordt door een compressor;
- C60 = idem bij 60°C en 160 bar;
- S20 = Subkritische extractie bij een temperatuur van 20°C en een druk van 64,36 bar;
- S10 = idem bij 10°C en 50,85 bar.

In tabel 19 valt op dat het specifieke thermische energieverbruik bij 60°C lager ligt dan bij de superkritische extractie bij 40°C. Dit komt doordat na het smoorventiel verhoudingsgewijs minder vloeistof gevormd wordt. Er heeft dus minder vloeistof verdampt te worden. De asarbeid is in tegenstelling tot het thermisch energieverbruik hoger vanwege het doorlopen van een groter gebied in het drukk bereik. Bij het vergelijken van een compressieproces ten opzichte van een pompproces ziet men dat de asarbeid in het eerste geval groter is, maar het thermische energieverbruik lager ligt.

Tabel 19: Verbruik aan energie en aan energiedragers bij de extractie.

Procescode:	P40	P60	C40	C60	S20	S10
<i>Verbruik aan energie(-dragers) per hoeveelheid kooldioxide:</i>						
w_e [kJ/kmol]	453	758	1097	1695	39,3	36,2
m(water) [kg/kmol]	303	303	274	202	----	----
q(ref) [kJ/kmol]	---	---	---	---	7121	9386
m(stoom) [kg/kmol]	2,67	2,53	2,09	1,14	3,22	4,25
<i>Extractieduur bij een doorzet van $\dot{\Phi}_n = 5,810$ kmol/h:</i>						
t_e [h]	3,28	1,41	3,28	1,41	5,25	6,06
<i>Verbruik per batch gedurende de extractie = $E \cdot \dot{\Phi}_n \cdot t_e$:</i>						
W_e [kJ]	8637	6211	20910	13888	1200	1276
W_e^e [kWh]	2,399	1,725	5,808	3,858	0,3333	0,3543
m(water) [kg]	5782	2486	5223	1659	----	----
Q(ref) [MJ]	----	----	----	----	217,2	330,5
m(stoom) [kg]	50,95	20,74	39,92	9,31	98,22	149,7

Bij subkritische extractie neemt het energieverbruik alleen maar toe bij afnemende temperatuur. Dit komt doordat het enthalpieverschil tussen een gas- en een vloeistoffase alleen maar groter wordt naarmate men verder van het kritische punt is verwijderd. Het verbruik aan asarbeid is bij deze extractie slechts een fractie in vergelijking met superkritische extractie.

5.5. ENERGIE- EN KOOLDIOXIDE-VERBRUIK BIJ VERWISSELEN VAN EXTRACTORS

Terwijl de éne extractor in gebruik is, kan de andere gevuld worden. Hiertoe vult men eerst een mand, waarvan de mantel gesloten is en de boven- en onderkant afgesloten worden met een zeefplaat die geen vaste deeltjes doorlaat. Het gebruik van manden heeft een aantal voordelen. Het te extraheren materiaal is na vermalen gevoelig voor mechanische beschadigingen. Door het gebruik van manden kan men buiten de extractor om deze rustig vullen. De extractor kan snel gevuld en geleegd worden door eenvoudig de mand erin te plaatsen of respectievelijk te verwijderen. De extractor behoeft dus niet eerst schoongemaakt te worden.

Na het plaatsen van een gevulde mand in de extractor wordt de extractor gespoeld met afval kooldioxide, waarna de extractor in gesloten toestand gevuld kan worden met kooldioxide onder extractiecondities.

Hiertoe wordt eerst de andere extractie gestopt. De extractors worden met elkaar verbonden, waardoor de nieuwe extractor gedeeltelijk gevuld wordt met kooldioxide uit de afgekoppelde extractor. Dit proces verloopt adiabatisch (er is geen warmte-uitwisseling met de omgeving) en isochoor (de twee extractors zijn afgesloten van de rest van het systeem). Nadat de condities

in beide extractoren gelijk zijn, worden de extractors van elkaar losgekoppeld. De kooldioxide uit de oude extractor wordt gebracht tot omgevingscondities door hieraan warmte toe te voegen. Deze kooldioxide wordt in ballonnen bewaard en kan dienen als spoelmiddel en voor blanketing.

De nieuwe extractor wordt aangevuld met vloeibaar kooldioxide uit een voorraadvat bij 20°C totdat de hoeveelheid kooldioxide in de extractor voldoende is om de extractor op extractiecondities te brengen. Hierna wordt de extractor isochoor opgewarmd tot de extractie temperatuur. De druk stelt zich dan in op extractiedruk, omdat men een bekende hoeveelheid kooldioxide heeft gedoseerd.

Het energieverbruik en het verbruik aan kooldioxide per wisseling is berekend. De berekeningen staan vermeld in Appendix B, terwijl het eindresultaat vermeld wordt in tabel 20. Voor het vullen van de extractor behoeft geen onderscheid gemaakt te worden tussen een compressie- en een pompproces bij dezelfde extractietemperatuur.

Tabel 20: Verbruik aan energie en kooldioxide per wisseling van extractors.

Procescode:	P40/C40	P60/C60	S20	S10
m(stoom) [kg]	31,31	27,50	35,60	42,84
n(kooldioxide) [kmol]	6,46	5,81	7,09	7,64
Q(ref) [kJ]	----	----	1144	9848

Deze methode kent een aantal voordelen. Er is een verminderende uitstoot van kooldioxide en een gedeelte van de compressie-arbeid wordt benut. Dit laatste is in te zien aan de hand van de exergie-inhoud. Zo is de exergie-inhoud van een volledig gevulde extractor bij 60°C en 160 bar 102,2 MJ, terwijl na de adiabatische menging de exergie-inhoud met meer dan de helft is afgenomen, namelijk tot 47,0 MJ. Vooral bij hogere drukken levert dit een aanzienlijke verbetering op. Zo is bij 60°C en 195 bar (de dichtheid is dan gelijk als bij 40°C en 120 bar) het verlies aan kooldioxide 6,46 kmol. Er is echter slechts 23,92 kg stoom nodig om de eindtoestand te bereiken. Bij het niet uitwisselen is het energieverbruik veel hoger. Indien de éne extractorinhoud direct naar omgevingscondities wordt gebracht en de andere volledig gevuld dient te worden met vloeibaar kooldioxide, waarna deze opgewarmd dient te worden tot extractietemperatuur, is zelfs 64,4 kg stoom nodig.

5.6. TOTALE ENERGIEVERBRUIK OP JAARBASIS

Hierbij wordt uitgegaan van een gebruik van 50% op jaarbasis, omdat de planten niet het gehele jaar door geoogst kunnen worden. De resterende tijd wordt onder andere gebruikt voor onderhoud en schoonmaken van de installatie en men moet rekening houden met storingen gedurende het bedrijven van de extractieplant. Waarschijnlijk blijft hierdoor een bepaalde periode van het jaar de plant ongebruikt. Novak en Robey [1989] stellen dat de plant maximaal 85% van het jaar gebruikt kan worden. Buiten het seizoen voor het winnen van muntolie kan men dus de extractieplant voor andere producten

gebruiken. Het extra benutten van de extractor zal in eerste instantie niet meegenomen worden in dit ontwerp.

Het totale jaarverbruik wordt dan gegeven in tabel 21. Hierbij wordt dus uitgegaan van 4383 werkbare uren per jaar. De duur van de extractie wordt hierbij nog vermeerderd met 0,5 uur voor het wisselen van de extractors. Uit tabel 21 volgt verder dat alleen bij een extractie-temperatuur van 60°C het gestelde doel voor de verwerking van plantmateriaal van 100 ha wordt bereikt.

Tabel 21: Verbruik aan energie en aan energiedragers op jaarbasis.

Procescode:	P40	P60	C40	C60	S20	S10
<i>Verbruik per extractiecyclus (inclusief verwisseling extractors):</i>						
W_e [kWh]	2,399	1,725	5,808	3,858	0,3333	0,3543
m(water) [kg]	5782	2486	5223	1659	----	----
q(ref) [$10^3 \cdot \text{kJ}$]	---	---	---	---	291,0	340,3
m(stoom) [kg]	82,3	48,2	71,2	30,0	134	193
n(CO ₂) [kmol]	6,46	5,81	6,46	5,81	7,09	7,64
m(planten) [kg]	313	313	313	313	313	313
<i>Cyclusduur + aantal cycli bij een doorzet van $\Phi = 5,810 \text{ kmol/h}$:</i>						
t(cyclus) [h]	3,78	1,91	3,78	1,91	5,75	6,56
cycli/jaar	1160	2295	1160	2295	762	668
<i>Jaarverbruik/jaargebruik:</i>						
W_e [kWh]	2783	3960	6738	8853	253,9	236,7
m(water) [$10^6 \cdot \text{kg}$]	6,707	5,705	6,058	3,806	----	----
Q(ref) [$10^6 \cdot \text{kJ}$]	----	----	----	----	221,8	227,3
m(stoom) [$10^3 \cdot \text{kg}$]	95,42	110,7	82,63	68,95	102,0	128,6
n(CO ₂) [kmol]	7496	13342	7496	13342	5402	5105
m(planten) [$10^3 \cdot \text{kg}$]	363	718	363	718	238	209
<i>De verwerkbare oppervlakte aan plantmateriaal:</i>						
A(plantage) [ha]	48,4	95,7	48,4	95,7	31,7	27,9
<i>Extractie-opbrengst aan muntolie:</i>						
m(muntolie) [kg]	10158	20097	10158	20097	6673	5850

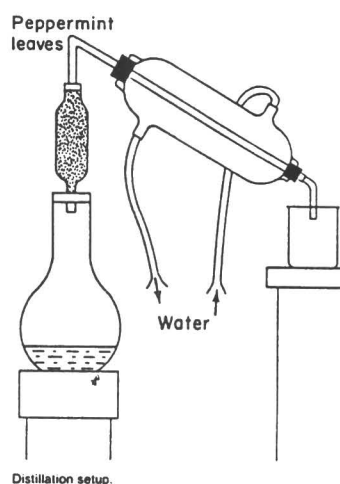
Tabel 22: Een gelimiteerde opsomming van kosten voor een commerciële CO₂ extractie plant.

KAPITAALKOSTEN

Extractievaten en afscheiders
Pompen/compressoren
Opslag solvent
Voorbehandelingsunit plantmateriaal
Product afhandelingsunit
Controle
Installatiekosten

BEDRIJFSKOSTEN

Personeelskosten
Verbruik van kooldioxide
Aankoop plantmateriaal
Energie kosten
Onderhoudskosten



De eenvoud spreekt voor zich!

Een schoolvoorbeeld van hydrodiffusie (J. Chem. Educ., 64(9) (1987) 799-801)

6. ECONOMISCHE EVALUATIE

6.1. INLEIDING

Optimalisatie betekent in het algemeen dat men een zodanige plant ontwerpt, die het product levert in de gewenste hoeveelheid en van een goede kwaliteit tegen de laagst mogelijk kostprijs, dit zijn bedrijfskosten en kapitaallasten (tabel 22). De optimalisatie wordt bemoeilijkt, doordat bij verlaging van de bedrijfskosten de kapitaallasten meestal toenemen. Dus hoe efficiënter een plant wordt gebouwd, hoe hoger de kosten ervan zijn. Men moet dus vaak een balans zien te vinden tussen beide kosten. Zo'n relatie wordt meestal geleid door economische motieven of overwegingen: Het kost geld!

Het ontwerpen van een commerciële superkritische extractie plant tegen de laagste kostprijs vereist altijd gegevens van een pilotplant. Het beschreven proces in dit ontwerp is veelal gebaseerd op aannames. Hierdoor moet men op een nog zo onbekend terrein zeer voorzichtig mee zijn. Verder brengt een superkritische extractie plant hoge inversteringen met zich mee. In het ontwerp wordt uitgegaan van een benuttingsgraad van 50%, terwijl Novak en Robey [1989] zeggen dat de benuttingsgraad maximaal 85% kan zijn. Men kan dus overwegen om gedurende de rest van het jaar andere producten te gaan extraheren. Dit betekent dat de plant ontworpen moet worden als een multipurpose extractor.

Exacte berekeningen met betrekking tot investeringen, die gebaseerd zijn op de uitwerking van een aantal voorbeelden is dus niet zo zinvol. Er zal echter in de volgende paragraaf ingegaan worden op een kosten plaatje van een multipurpose extractor. Deze gegevens zijn gebaseerd op een artikel van Novak en Robey [1989].

In de daarop volgende paragraaf zal een kostprijsberekeningen gedaan worden voor directe kosten van het bedrijven van de extractor naar aanleiding van de zes voorbeelden uit hoofdstuk 5. Ook hierbij is minimalisatie van de kosten niet het hoofddoel. Door de berekeningen kan men enig inzicht verkrijgen hoe de kosten zich verhouden ten opzichte van elkaar. Voor deze berekeningen wordt gebruik gemaakt van het artikel van Cygnarowicz en Seider [1988], omdat zij ook voor het koelen beneden omgevingstemperatuur een prijs hebben berekend. Opgemerkt dient te worden dat in beide paragrafen de prijzen uitgedrukt worden in US-\$ en dat ze gelden voor halverwege het jaar 1988.

Een aantal zaken die de kostprijs beïnvloeden zijn al genoemd in voorgaande hoofdstukken. Hiervan volgt nu nog kort een opsomming. De belangrijkste variabelen van een superkritische extractie zijn:

1. de druk in zowel de extractor als de afscheider;
2. de temperatuur in zowel de extractor als de afscheider;
3. bulkdichtheid van het te extraheren plantmateriaal;
4. extractie tijd.

Een toename van de druk beïnvloed de kapitaallasten als de bedrijfskosten. In het algemeen verloopt een extractie bij hogere druk sneller en kan men

gebruik maken van kleinere vaten om dezelfde doorzet te bereiken. Echter de diverse onderdelen in de plant zullen dan zwaarder uitgevoerd moeten worden. Volgens King et al. [1987b] zijn de kosten van een extractieplant bij een druk lager dan 140 bar vergelijkbaar met een plant van dezelfde grootte, die bedreven wordt onder omgevingscondities, omdat men dan gebruik kan maken van algemeen gefabriceerde vaten. Bij drukken boven de 140 bar moet men namelijk gebruik gaan maken van andere (en dus duurdere) gesmede vaten.

Een toenemende temperatuur heeft in het algemeen een positief effect op de extractietijd. Verder is het bedrijven van een extractor onder omgevings-temperatuur onvoordelig doordat men gebruik moet gaan maken van koelmiddelen. Echter de hoogste extractietemperatuur wordt bepaald door het verlies aan kwaliteit van het extract.

De bulkdichtheid bepaald in eerste instantie het volume van de extractor en heeft daardoor grote invloed op de kapitaalskosten. De extractietijd wordt hoofdzakelijk bepaald door de oplosbaarheid, de snelheid van solventtransport en de absorptie snelheid van de waardevolle componenten in het solvent. De oplosbaarheid is hierbij de drijvende kracht en wordt bepaald door druk en temperatuur. Een verhoging van de flow kan de extractietijd doen afnemen, indien de extractie wordt gelimiteerd door het oplosevenwicht en niet door de absorptie snelheid.

Een kleinere lengte tot diameter verhouding staat ook een hogere flow toe, doordat de snelheid dan verhoudingsgewijs nog laag is. Echter het nadeel hiervan zijn de dikkere wanden van de vaten en de in diameter grotere sluitdeksel van de kolom, waardoor de kapitaalskosten toenemen.

6.2. KAPITAALSKOSTEN EXTRACTIEPLANT

Voor het bepalen van de kapitaalskosten zullen een aantal zaken buiten beschouwing gelaten worden. Deze zaken hebben niet direct te maken met het bouwen van een superkritische extractieplant, maar komen pas naar voren bij het bepalen van de plaats van de fabriek. Men krijgt dan te maken met offsites, zoals vervoer grondstof, opslag en behandeling ervan, gebouwen, bouwgrond enzovoort. Verder wordt buiten beschouwing gelaten kosten van equipment voor de benodigde utilities, royalties en werkkapitaal. Voor een geheel nieuwe fabriek op een plaats waar bijvoorbeeld geen voorzieningen zijn voor utilities en opslag, moet men vaak de investeringskosten (zoals gegeven zijn in tabel 23, zie later) met 25 tot 75% verhogen.

Novak en Robey [1989] gaan bij hun beschouwingen uit van extractievaten met een volume van $0,974 \text{ m}^3$, die gevuld worden door middel van manden met een volume van $0,695 \text{ m}^3$. Dus dezelfde grootte van de extractors als in de voorbeelden van hoofdstuk 5. Echter de rest van een extractieplant, welke gebaseerd is op het pompproces, vertoont een aantal afwijkingen ten opzichte van de voorbeelden uit hoofdstuk 5.

Zo maken zij gebruik van een warmtewisselaar na de smoorklep, zodat alleen gasvormig kooldioxide ontstaat in de afscheider. In de voorbeelden is uitgegaan van verdamping van kooldioxide in de afscheider. Er zal uitgegaan

worden van een kostprijs van de afscheider als een som van de afscheider volgens Novak en Robey en de voorafgaande warmtewisselaar.

In het ontwerp van Novak en Robey [1989] komen tevens een aantal apparaten in voor die niet essentieel zijn voor het energetisch doorberekenen van de extractieplant, maar wel noodzakelijk zijn voor het goed bedrijven van de plant. Zo bevindt zich een filter na de extractor, die het eventueel meegenomen plantmateriaal moet verwijderen uit de fluïd stroom. Een soortgelijk filter bevindt zich ook in de recycle stroom om de eventueel meegenomen extract uit de gasstroom te halen. Deze gasstroom wordt eerst aan de lucht gekoeld, daarna wordt het vocht verwijderd door middel van een molzeef voordat het gas vloeibaar wordt in de condensor.

In tabel 23 staan de basiskosten van de te gebruiken apparatuur. Hierin ontbreekt de kostprijs van een compressor. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van de volgende formule, welke gegeven is door Cygnarowicz en Seider:

$$C = (W_s^{0,400602} + 8501,2) \cdot (4,62023 + 0,01322 \cdot P_i)$$

met C = kostprijs van compressor in US-\$;
 W_s = asvermogen in kW;
 P_i = zuigdruk compressor in atm.

In beide voorbeelden voor het compressieproces is de investering voor de compressor ongeveer 46300 US-\$. In tabel 23 ontbreekt verder nog de kostprijs voor een pomp in het geval van subkritische extractie. Gezien zijn geringe capaciteit en de relatieve lage druk, zal de kostprijs van zo'n pomp in de orde grootte zijn van de pomp, welke gebruikt worden voor het verplaatsen van het extract naar de opslag. Voor deze pomp zal een kostprijs genomen worden van $2,6 \cdot 10^3$ US-\$.

Tabel 23: Investeringskosten van een superkritische extractieplant.

Onderdeel	Maximale druk [bar]	Grootte	Kostprijs [\$1000]
1. Extractor	330	973 l	166,9
2. Manden (volgens artikel 10 stuks nemen)		695 l	10,0
3. Warmtewisselaar voor afscheider	240	43 ft ²	11,0
4. Afscheider	240	208 l	74,0
5. Opvangvangvat voor decompressie extract	1	757	7,5
6. Pomp voor verplaatsen extract naar opslag			1,3
7. Filter na extractor	330		3,8
8. Filter in de recycle stroom	70		3,4
9. Warmtewisselaar voor afkoelen solvent	70	1100 ft ²	28,0
10. Molzeef voor drogen solvent	70		60,0
11. Condensor	70	600 ft ²	28,0
12. Buffertank voor opslag vloeibaar CO ₂	70	600 gal	60,0
13. Solvent recycle pomp	330		38,1
14. Warmtewisselaar voor extractor	330	137 ft ²	24,6

In tabel 24 worden de kostprijzen per proces berekend, waarbij de nummering van tabel 23 wordt aangehouden. Verder is de warmtewisselaar voor de extractor in het geval van het compressieproces vermenigvuldigd met een factor 2,5 aangezien na een compressie het benodigde koeloppervlak groter is dan in beide andere processen. Echter met het kopen van alleen losse onderdelen is men er nog niet. Daarom vermenigvuldigen Novak en Robey [1989] de som van de onderdelen met een Lang-factor van 3,5 (zie ook Lang [1947 en 1948]). Men krijgt dan de kostprijs inclusief installatie- en loonkosten, engineering- en constructie-kosten. De kosten die buiten beschouwing gelaten worden zijn al vermeld in de eerste alinea van deze paragraaf.

Tabel 24: Kostprijzen voor de diverse configuraties.

Onderdeel	pompproces	compressieproces	subkritisch
1. (2x)	333,8	333,8	333,8
2. (10x)	10,0	10,0	10,0
3 + 4	85,0	85,0	85,0
5.	7,5	7,5	7,5
6.	1,3	1,3	1,3
7.	7,8	7,8	7,8
8.	3,4	3,4	3,4
9.	28,0	---	28,0
10.	60,0	60,0	60,0
11.	28,0	---	28,0
12.	60,0	---	60,0
13.	38,1	---	---
14.	24,6	61,5	24,6
Compressor	---	46,3	---
pomp	---	---	2,6
TOTAAL	683,5	612,6	648,0
* 3,5	2392	2144	2268

De in tabel 24 berekende kostprijs voor een extractieplant komt goed overeen met een bedrag, welke door Lenhard [1990] wordt genoemd. Volgens Lenhard [1990] moet men rekenen op een investering van ongeveer 2660 duizend dollar voor een extractieplant met twee extractors van elk 1000 l groot.

6.3. BEDRIJFS- EN PRODUCTIEKOSTEN

De loonkosten vallen uiteen in een tweetal posten. Er wordt gewerkt in ploegen van twee man, die volgens Novak en Robey [1989] US-\$ 15 per uur verdienen. Dit is verhoudingsgewijs te laag ingeschat. In het collegedictaat "De Chemische Fabriek, deel 2" (p.II-41) wordt een loonbedrag gegeven van F 350.000/jaar per arbeidsplaats op volcontinu basis. Bij een dollarkoers van 1 staat 2 komt dit per jaar neer voor de twee personen per ploeg op US-\$ 350.000/jaar. Bij dit bedrag komt nog 25% bij voor de loonkosten van diverse andere personen, die niet direct betrokken zijn bij de productie.

Voor de berekening van de utilities wordt gebruik gemaakt van de gegevens uit het artikel van Cynarowicz en Seider [1988]. Voor lagedruk stoom (411 K en 3,40 atm) is de kostprijs US-\$ 4,0/ton. De electriciteitskosten zijn US-\$ 0,05/kWh. Voor de kosten van het koelwater wordt een bedrag opgegeven van US-\$ $0,07 \cdot 10^{-3}$ /gal. Bij een omrekeningsfactor van (1 US Gallon = $3,785 \cdot 10^{-3}$ m³) wordt dit dus US-\$ $1,85 \cdot 10^{-5}$ /kg. De refrigeratie kosten bedragen US-\$ $1,599 \cdot 10^{-4}$. Tenslotte kost de kooldioxide US-\$ 0,1/kg ofwel 4,4/kmol. Hiermee zijn de kosten van de utilities te berekenen.

De kosten per jaar ten gevolge van het geïnvesteerde bedrag worden berekend ten opzichte van het laatst genoemde bedrag van tabel 24. De kosten per jaar worden als volgt berekend:

Afschrijving = over een periode van 15 jaar; dus per jaar wordt 1/15e deel afgeschreven.
 Belastingen en verzekering = 1,5% van het geïnvesteerde bedrag
 Onderhoudskosten = 4% van het geïnvesteerde bedrag

De prijzen van de grondstof en het product zijn afkomstig uit Chemical Markt Report van eind 1989:

Pepermuntbladeren = US-\$/kg 0,0425
 Pepermuntolie = US-\$/kg 29,12

Een totaal overzicht van deze variabele kosten wordt gegeven in tabel 25. Hierin staan ook vermeld wat pepermuntolie minmaal moet opbrengen (=kostprijs) bij verkoop om geen verlies te draaien.

Tabel 25: Overzicht van de variabele kosten van de extractieplant:

Code:	P40	P60	C40	C60	S20	S10
Utilities	33,6	59,5	33,8	59,5	59,7	59,3
Loonkosten	437,5	437,5	437,5	437,5	437,5	437,5
Kapitaallasten	291,0	291,0	260,9	260,9	275,9	275,9
Plantmateriaal	15,4	30,5	15,4	30,5	10,1	8,9
TOTAAL [\$*1000]	777,5	818,5	747,6	788,4	783,2	781,6
Muntolie [kg]	10158	20097	10158	20097	6673	5850
Kosten [\$ /kg]	76,54	40,73	73,60	39,23	117,37	133,61

Novak en Robey [1989] verkrijgen een kostprijs van US-\$ 64,4/kg-olie. Dit ligt dus tussen de twee waarden van de pompprocessen in. Het is niet helemaal te vergelijken, omdat er geen extractiecondities zijn opgegeven. Verder valt op dat het pompproces onder deze omstandigheden net iets ongunstiger uitvalt dan het vergelijkbare compressieproces. Overduidelijk is te zien dat bij hogere extractietemperaturen het resultaat sterk verbeterd. De kostprijzen van subkritische extractie liggen beduidend hoger, wat komt door het veelvuldig gebruik te moeten maken van de warmtewisseling met een medium dat kouder is dan omgevingstemperatuur.

In tabel 25 is uitgegaan van het doorberekenen van de loonkosten en de kapitaallasten op basis van een jaarproductie van alleen muntolie. Echter de plant wordt slechts voor 50% per jaar benut voor de extractie van muntplanten, terwijl volgens Novak en Robey [1989] een benutting van 85% voor extractie doeleinden mogelijk moet zijn. De loonkosten (L) en de kapitaallasten (K) dienen dus als volgt gecorrigeerd te worden, indien men de extractie-plant gedurende de rest van het jaar ($\approx 35\%$) gebruikt voor de extractie van ander plantmateriaal:

$$(L + K)_{\text{gecorrigeerd}} = \frac{50}{85} \cdot (L + K)_{\text{jaarlijks}}$$

De nieuw berekende waarden staan vermeld in tabel 26. Hieruit volgt dus dat muntolie bij een temperatuur van 60°C zelfs voor een lagere prijs geproduceerd kan worden dan de verkoopprijs van de muntolie.

Tabel 26: Overzicht van de variabele kosten van een multipurpose-extractieplant, waarbij de loonkosten en kapitaallasten reëel worden doorberekend voor de benutte periode voor de extractie van muntplanten:

Code:	P40	P60	C40	C60	S20	S10
Utilities	33,6	59,5	33,8	59,5	59,7	59,3
Loonkosten	257,4	257,4	257,4	257,4	257,4	257,4
Kapitaallasten	171,2	171,2	153,5	153,5	151,7	151,7
Plantmateriaal	15,4	30,5	15,4	30,5	10,1	8,9
TOTAAL [*\$1000]	477,5	518,5	460,0	500,8	478,8	477,2
Muntolie [kg]	10158	20097	10158	20097	6673	5850
Kosten [\$/kg]	47,01	25,80	45,29	24,92	71,76	81,58

7. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Op basis van de huidige gegevens is het niet mogelijk een extractie plant te optimaliseren in zowel kapitaalskosten, als bedrijfskosten. Er zijn in dit ontwerp veel aannames gemaakt, die in een vervolgstudie nog gecontroleerd moeten worden. Het opzetten van een goed meetprogramma strekt tot de aanbeveling. In deze tests moet tevens bekeken worden of de extractie van peperplanten als een standaard voor de superkritische extractie-industrie kan dienen.

Er is gewerkt met een vaste hoogte-diameter verhouding van 5:1. Deze verhouding wordt regelmatig teruggevonden in commerciële installaties. Andere (kleinere) verhoudingen zouden de extractietijd aanzienlijk kunnen verkorten bij toenemende investeringskosten.

De extracties zijn uitgevoerd in een 0,974 m³ grootte extractor, welke voor 0,695 m³ met behulp van een mand zijn gevuld. Met een flow van 5,810 kmol/h is de extractie bij 60°C en 160 bar met een extractieduur van 1,41 uur het snelst. Bij een benuttingsgraad van de extractor van 50% betekent dit een capaciteit van 718 ton muntplanten per jaar. Naarmate de temperatuur in de extractor lager wordt, neemt de extractieduur toe. Bij 10°C en 50,58 bar bedraagt de extractieduur al 6,06 uur.

De berekeningen zijn uitgevoerd voor een extractie-unit, waarin zich twee extractors bevinden, die om beurten gebruikt worden. Gedurende het omwisselen wordt kooldioxide van de ene extractor ingelaten in de andere. dit bespaart solventkosten, tijd en energie.

Energetisch gezien zijn de subkritische extracties veruit het slechts. Bij deze extracties werkt men onder de omgevingstemperatuur, zodat extra koeling met behulp van een koelmachine noodzakelijk is. Hierdoor nemen de kosten van productie toe. De kostprijs van munt-olie bij extractie van 10°C bedraagt 133,61 \$/kg.

De kostprijs van munt-olie geëxtraheerd bij 40°C ligt rond de 74 \$/kg. Een beter resultaat wordt verkregen bij 60°C met een kostprijs van ongeveer 40 \$/kg. Dit verschil wordt mede veroorzaakt door de bijna twee zo lange extractietijd bij 40°C. De tijden zouden in de praktijk onder dezelfde omstandigheden misschien korter zijn, omdat in de uitgaande stroom in het steady-state gebied nog niet 50% van de evenwichtsconcentratie wordt bereikt volgens de gehanteerde rekenmethode. In de praktijk vindt men in de regel een uitgangconcentratie tussen de 75 en 90% van de evenwichtsconcentratie.

Het verschil in kostprijs van de productie van munt-olie in een pompproces ten opzichte compressieproces bij een superkritische extractie met kooldioxide is minimaal.

Met een normale marktprijs van 29 \$/kg is de met superkritische extractie geproduceerde munt-olie nog steeds te hoog. Echter een aantal plant-extracten verkregen met behulp van kooldioxide zijn commercieel verkrijgbaar. Mogelijk kan men door veranderen van omstandigheden ook muntolie

commerciëel extraheren. Het uitproberen van andere temperaturen, drukken en flows voor optimalisatie van de extractie wordt dan ook aanbevolen. Indien men verder de benuttingsgraad van de extractieplant kan verhogen tot 85%, dan kan men na het doorberekenen van de reële kosten voor de productie van munt-olie bij een extractie temperatuur van 60°C wel een muntolie produceren onder de marktprijs (ongeveer 25 US-\$/kg).

Het is noodzakelijk het plantmateriaal voor te bewerken om een grotere bulk dichtheid te verkrijgen om zodoende de doorzet te verhogen. In het ontwerp is gerekend met een bulkdichtheid van 450 kg/m³, wat bereikt wordt na het vermalen van op land gedroogde (≈48 uur) plantmateriaal.

Voor de bepaling van de oplosbaarheid van munt-olie uitgedrukt in de molfractie munt-olie in de solvent fase (y_2) bij een druk (P) en een temperatuur (T) als functie van de gereduceerde dichtheid (ρ_r) is gebruik gemaakt van het navolgende model:

$$\text{molfractie olie in CO}_2: \quad y_2 = \frac{p_{\text{olie}}^{\text{vap}}}{P} \cdot E$$

$$\text{Enhancement factor:} \quad \log E = \alpha \cdot \rho_r + \beta + \sigma \cdot (T - T_{\text{ref}}) + \gamma$$

$$\begin{aligned} \text{met:} \quad & \alpha = 2,2125 \\ & \beta = 0,6555 \\ & \sigma = -0,00763 \\ & T_{\text{ref}} = 60^\circ\text{C} \end{aligned}$$

De andere constante (γ) en de dampspanning van muntolie worden berekend aan de hand van de samenstelling van de olie. Deze relatie voldoet goed tot enhancementfactoren van 4000. Deze relatie kan verbeterd worden indien er oplosbaarheidsmetingen gedaan worden in het gebied waarin normaal de extractie ook plaats vindt.

Het gebruikte massatransportmodel van Brunner voldoet niet zondermeer. Het bezit geen voorspellend karakter. Het ontwikkelen van betere modellen wordt aanbevolen. In dit ontwerp is het transportmodel eerst bekeken met behulp van een standaard extractie van peperplanten met kooldioxide. De resultaten van deze vergelijking zijn gebruikt om de extractieduur te bepalen van de extractie van muntplanten.

8. LITERATUUR

In dit hoofdstuk staan de referenties vermeld van de aangegeven literatuur in dit verslag. Bij onvolledige gegevens of bij literatuur, die niet aanwezig is in de bibliotheken van de Technische Universiteit te Delft, is de bron van deze literatuurverwijzing vermeld tussen recht haken: [en].

- Angus, S., Armstrong, B. en De Reuck, K.M. (Eds.), 1983. International Thermodynamic Tables of the Fluid State. 7. CO₂ (IUPAC Project Centre, Imperial College, London). Pergamon Press, Oxford, England.
- Antoine, C., 1888. C.R. Acad. Sci., Paris 107, 681, 836, 1143 [Boublík et al., 1973].
- Baslas, R.K., 1983. Phytochemical Studies of the Plants of *Mentha genera*. Part II. Herba Hung., 22(3): 97-111.
- Behr, N., Van der Mei, H., Sirtl, W., Schnegelberger, H. en Von Ettingshousen (Henkel kGaA), 1984. U.S. Patent 4,490,398 [CA 102 (1984) 111886n].
- Billoni, N., Jose, J. en Merlin, J.C., 1988. Solubility of Heavy Components in Supercritical CO₂ Using Directly Coupled Supercritical Fluid Extraction-High Performance Liquid Chromatography. In: Proceedings of the International Symposium on Supercritical Fluids, M. Perrut (Ed.), Nice, France, (Oct. 17-19): 373-380.
- Bishnoi, P.R., Miranda, R.D. en Robinson, D.B., 1974. BWR Applied to NG/SNG Needs. Hydrocarbon Processing, 53(11): 197-210.
- Boublík, T., Fried, V. en Hála, E., 1973. The Vapour Pressures of Pure Substances. Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, The Netherlands.
- Braun, G. en Schmidt, H., 1984. High Pressure Extraction of Crude Montan Wax. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88: 891-894.
- Brignole, E.A., 1986. Supercritical Fluid Extraction. Fluid Phase Equilibria, 29: 133-144.
- Brogie, H., 1982. CO₂ as a Solvent: Its Properties and Applications. Chem. Ind., (June 19): 385-390.
- , 1989. Van Laboratorium tot Commerciële Schaal. Installaties en Processen voor Hoge-Drukextractie. PT/Procestechiek, 44(2): 37-41.
- Brunner, G., 1984. Mass Transfer from Solid Material in Gas Extraction. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88: 887-891.
- , 1987. Stofftrennung mit überkritischen Gasen (Gasextraktion). Chem.-Ing.-Tech., 59(1): 12-22.
- Bunzenberger, G., Lack, E. en Marr, R., 1984. CO₂-Extraction: Comparison of Super- and Subcritical Extraction Conditions. Ger. Chem. Eng., 7: 25-31
- Chrastil, J., 1982. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases. J. Phys. Chem., 86: 3016-3021.
- Clark, G.S., 1988. A Profile: An Aroma Chemical. Menthol. Perfumer Flavorist, 13(Oct/Nov): 37, 38, 40, 42, 43, 46.
- Coan, C.R. en King Jr., A.D., 1971. Solubility of Water in Compressed Carbon Dioxide, Nitrous Oxide, and Ethane. Evidence for Hydration of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in the Gas Phase. J. Am. Chem. Soc., 93(8): 1857-1862.
- Coppella, S.J. en Barton, P., 1987. Supercritical Carbon Dioxide Extraction

- of Lemon Oil. In: Supercritical Fluids. Chemical and Engineering Principles and Applications. T.G. Squires en M.E. Paulaitis (Eds), American Chemical Society, Washington DC, U.S.A., ACS Symp. Ser., 329: 202-212.
- Coolson J.M. en Richardson J.F. (met J.R. Backhurst en J.H. Harker), 1978. Chemical Engineering. Volume Two: Unit Operations. 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, England.
- Croteau, R., 1979. The Biosynthesis of Terpene Compounds. In: Fragrance and Flavor Substances. R. Croteau (Ed.). D&PS. Verlag, Pattensen, BRD: pp. 13-36.
- Cullen, E.J. en Kobe, K.A., 1955. Benedict Equation of State: Application to Vapor-Liquid Equilibria. AIChE J., 1: 452.
- Cygnarowics, M.L. en Seider, W.D., 1988. Optimal Design of Supercritical Extraction Processes. In: Proceedings of the International Symposium on Supercritical Fluids, M. Perrut (Ed.), Nice, France, (Oct. 17-19): 193-200.
- Daubert, T.E., 1985. Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill Book Company, New York, N.Y., U.S.A.: pp. 53-60.
- De Loos, Th.W. en Van der Kooi, H.J., 1989. Toegepaste Thermodynamica en Fasenleer. College-dictaat, Technische Universiteit Delft, Delft, Nederland.
- De Swaan Arons, J. en Straver, E.J.M., 1989. Realisaties en Mogelijkheden van Nabijkritische Procesvoering. Milieueisen Drijvende Krachten achter Nieuwe Toepassingen. *i²-Procestechologie*, 5(6/7): 11-21.
- Dierkes, H., 1989. Hochdruck-Extraktion/High-Pressure Extraction. Brochure van UHDE GmbH, West-Duitsland + Begeleidende brief.
- Dietrich, K., Gassmann, A. en Oppermann, L., 1978. Chromatografische Identifizierung chemischer Rassen von *Mentha*. *Math. Naturwiss. Unterr.*, 31: 432-436.
- Di Giacomo, G., Brandani, V., Del Re, G. en Mucciante, V., 1989. Solubility of Essential Oil Components in Compressed Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 52: 405-411.
- Duhan, S.P.S., Garg, S.N. en Roy, S.K., 1975. Effect of Plant Age on the Quality of Essential Oil of Peppermint (*Mentha piperita*). *Indian J. Pharm.*, 37(2): 41-42.
- Eastman, R.H., 1950. The Isolation of Menthofuran from American Peppermint Oil. *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 1513-1514.
- Eckert, C.A., 1988. Fundamentals of Supercritical Fluid Extraction. In: Separation Technology. N.N. Li en H. Strathmann (Eds.), United Engineering Trustees, Inc.: pp. 403-19.
- Eggers, R., en Tschiersch, R., 1980. Development and Design of Plants for High-Pressure Extraction of Natural Products. In: Extraction with Supercritical Gases. G.M. Schneider, E. Stahl en G. Wilke (Eds.), Verlag Chemie, Heidelberg, F.R.G.: pp. 165-189.
- Eggers, R., Siever, U. en Stein, W., 1985. High Pressure Extraction of Oil Seed, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62(8): 1222-1230.
- Eggers, R., Hagen, R. en Sievers, U., 1986. Zum Stand der kontinuierlichen Extraktion von Feststoffen mit überkritischen Gasen. *Fette Seifen Anstrichm.*, 88(9): 344-351.
- Eggers, R. en Sievers, U., 1989. Current State of Extraction of Natural Materials with Supercritical Fluids and Developmental Trends. In: Supercritical Fluid Science and Technology, K.P. Johnston en J.M.L. Penninger (Eds.). American Chemical society, Washington D.C., U.S.A. ACS Symp. Ser. 406: 478-498.

- Eisenbach, W.O., 1987. Supercritical Carbon Dioxide as an Extraction Agent. In: Carbon Dioxide as a Source of Carbon, M. Aresta en G. Forti (Eds.), D. Reidel Publishing Company, pp. 371-388.
- Ely, J.F. en Baker, J.K., 1983. A Review of Supercritical Fluid Extraction. National Bureau of Standards, Washington D.C., U.S.A. Technical Report NBS-1070.
- Fisher, R.J., 1989. A Self-Optimization Scheme for Automated Supercritical Fluid Extraction Systems. Food Technology, (March): 90-94.
- Francis, A.W., 1954. Ternary Systems of Liquid Carbon Dioxide. J. Phys. Chem., 58: 1099-1144.
- Franck, E.U., 1984. Physicochemical Properties of Supercritical Solvents. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88: 820-825.
- Gardner, D.S., 1982. Industrial Scale Hop Extraction with Liquid CO₂. Chem. Ind., (June 19): 402-406.
- Gerard, D., 1984. Kontinuierliche Deterpenierung ätherischer Öle durch Gegenstromextraktion mit verdichtetem Kohlendioxid. Chem.-Ing.-Tech., 56(10): 794-795.
- , 1985. Hochdruckextraktion und -Fraktionierung von ätherischen Ölen mit Verdichtetem Kohlendioxid. Ph.D. Thesis, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.
- Gildemeister, E. en Hoffmann, Fr., 1956. Die ätherischen öle. Akademie-Verlag, Berlin. De 4e uitgave bewerkt door W. Treibs bestaat uit 7 banden: 1(1956), 2(1960), 3a(1960), 3b(1962), 3c(1963), 3d(1966), 4(1956), 5(1959), 6(1961), 7(1961), Generalregister(1968).
- Gmehling, J., Onken, U. en Arlt, 1980. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Aliphatic Hydrocarbons, C₇-C₁₈. Dechema, Frankfurt/Main, F.R.G., Chem. Data Ser., Vol. 1, Part 6b.
- Gomes de Azevedo, E.G., Matos, H.A., Nunes da Ponte, M., en Simoes, P.C., 1988. Phase Equilibria of Systems Containing Limonene, Cineole and Supercritical Carbon Dioxide. In: Proceedings of the International Symposium on Supercritical Fluids, M. Perrut (Ed.), Nice, France, (Oct. 17-19): 135-142.
- Goodrum, J.W. en Kilgo, M.B., 1988. Modeling of Liquid CO₂ Extraction of Peanut Oil in Fixed Bed. Transactions ASAE, 31(3): 926-929.
- Guenther, E., 1949. The Essential Oils. Individual Essential Oils of the Plant Families *Rutaceae* and *Labiatae*. D.v.Nostrand Company, Inc., Toronto, Canada, Vol. 3: 586-640.
- Gurdial, G.S., Wells, P.A., Foster, N.R. en Chaplin, R.P., 1989. The Role of Polarity in Correlations of Solid-Supercritical Fluid Phase Systems. J. Supercritical Fluids, 2: 85-96.
- Hail, G., 1963. Riechstoffe. In: Ullmans Encyklopädie der Technischen Chemie, 3rd ed., Urban & Schwarzenberg, München, Vol. 14: 690-776.
- Hagen, I.B., 1989. Hochdruck-Extraktionsanlagen (Brochure van Krupp Maschinenteknik) + Begeleidende brief.
- Huber, L., 1990. Persoonlijke mededeling (UDHE GmbH).
- Hubert, P. en Vitzthum, O.G., 1978. Fluid Extraction of Hops, Spices, and Tobacco with Supercritical Gases. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17: 710-715.
- Kalra, H., Chung, S.Y.-K. en Chen, C.-J., 1987. Phase Equilibrium Data for Supercritical Extraction of Lemon Flavors and Palm Oils with Carbon Dioxide. Fluid Phase Equilibria, 36: 263-278.
- Keicher, G., 1966. Terpentijnölprodukte. In: Ullmans Encyklopädie der Technischen Chemie, 3rd ed., Urban & Schwarzenberg, München, Vol. 16: 1-64.

- King, M.B., Kassim, K. en Bott, T.R., 1983. Mass Transfer into Near-Critical Extractants. *Fluid Phase Equilibria*, 10: 249-260.
- King, M.B., Bott, T.R., Barr, M.J., Mahmud, R.S. en Sanders, N., 1987. Equilibrium and Rate Data for the Extraction of Lipids Using Compressed Carbon Dioxide. *Sep. Sci. Technol.*, 22(2&3): 1103-1120.
- King, M.B., Boyes, A.P., Bott, T.R. en Mubarak, A.D., 1987b. Economic Aspects of the Design of Near-Critical Extraction Processes. *I.Chem.E. Symp. Ser.*, No. 103: 351-368.
- Lack, E.A., 1985. Kriterien zur Auslegung van Anlagen für die Hochdruckextraktion von Naturstoffen. Ph.D. Thesis, Technischen Universität Graz, Austria.
- Lack, E. en Marr, R., 1988. Estimation of the Process Parameter for High-Pressure (supercritical fluid) Carbon Dioxide Extraction of natural Products. *Sep. Sci. Technol.*, 23(1-3): 63-76.
- L'Air Liquide, 1976. *Encyclopedie des Gaz (Gas Encyclopedia)*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Nederland, pp. 333-368.
- Lang, H.J., 1947. Engineering Approach to Preliminary Cost Estimates. *Chem. Eng.*, 54(sep): 130-133 en 54(oct): 117-121.
- , 1948. Simplified Approach to Preliminary Cost Estimates. *Chem. Eng.*, 55(jun): 112-113.
- Lawrence, B.M., 1978. A Study of the Monoterpene Interrelationships in the Genus *Mentha* with Special Reference to the Origin of Pulegone and Menthofuran. Ph.D. Thesis, State University of Groningen, Groningen, The Netherlands.
- , 1986. Peppermint Oil. *Perfumer Flavorist*, 11(Feb/Mar): 33-35.
- , 1988. Peppermint Oil. *Perfumer Flavorist*, 13(Oct/Nov): 66-69, 71.
- Lawrence, B.M., Shu, C.-K., Reynolds, R.J. en Harris, W.R., 1989. Peppermint Oil Differentiation. *Perfumer Flavorist*, 14(Nov/Dec): 21-24, 26, 28-30.
- Lenhard, U., 1990. *Persoonlijke mededeling (Messer Griesheim)*.
- Liedekerken, A.J. en Tans, A.M.P., 1977. *Tabellenboek Procestechneik*. Stam Technische Boeken B.V., Culemborg, Nederland.
- Lira, C.T., 1987. Physical Chemistry of Supercritical Fluids. In: *Supercritical Fluid Extraction and Chromatography. Techniques and Application*. B.A. Charpentier en M.R. Sevenants (Eds.), ACS Symp. Ser., Ser. C, 366: 1-25.
- Maier, M., 1985. PhD-Thesis, Universität Stuttgart, Stuttgart, FRG. Gedeeltelijke reprint gekregen van Stephan [1990].
- Maier, M. en Stephan, K., 1984. Eine neue Apparatur zur Messung der Löslichkeit von organischen Stoffen in Hochverdichteten Gasen. *Chem. Ing. Techn.*, 56(3): 222-223.
- Malingré, Th. M., 1966. Gaschromatografisch Onderzoek naar de Samenstelling van de Vluchtige Olie van *Mentha piperita* L. gedurende de Ontwikkeling van de Plant. Ph.D. Thesis, Rijksuniversiteit Groningen, Groningen, Nederland.
- Marentis, R.T., 1987. Steps to Developing a Commercial Supercritical Carbon Dioxide Processing Plant. In: *Super-critical Fluid Extraction and Chromatography. Techniques and Application*. B.A. Charpentier en M.R. Sevenants (Eds.), ACS Symp. Ser., Ser. C, 366: 127-143.
- Mars, C., 1988. «Supercritique» Contre Arômes Naturels. *Nice-Matin*, (October 19) [zie pagina 2 van dit rapport].
- Mathias, P.M., Copeman, T.W. en Prausnitz, J.M., 1986. Phase Equilibria for Supercritical Extraction of Lemon Flavors and Palm Oils with Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 29: 545-554.

- Matos, H.A., Gomes de Azevedo, E., Simoes, P.C., Carrondo, M.T. en Nunes da Ponte, M., 1989. Phase Equilibria of Natural Flavors and Supercritical Solvents. *Fluid Phase Equilibria*, 52: 357-364 (5th Int. Conf. Fluid Prop. Phase Eq. Chem. Proces Design, AIChE meeting, (April 30-May 5): 44.1-44.8.)
- McHugh, M.A., en Krukonis, V.J., 1986. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Butterworths Publishers, Stoneham, U.S.A.
- Meyer-Warnod, B., 1984. Natural Essential Oils. Extraction Processes and Application to Some Major Oils. *Perfumer Flavorist*, 9: 93-104.
- Moyler, D.A., 1986. Liquid Carbon Dioxide Extraction of Flavour Materials. In: *Developments in Food Flavours*. G.G. Birch en M.G. Lindley (Eds.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Amsterdam, The Netherlands, pp. 119-129.
- , 1988. Liquid CO₂ Extraction in the Flavour and Fragrance Industries. *Chem. Ind.*, (Oct. 17): 660-662.
- Moyler, D.A. en Heath, H.B., 1986. Liquid Carbon Dioxide Extraction of Essential Oils. In: *Flavors and Fragrances: A World Perspective*, B.M. Lawrence, B.D. Mookherjee en B.J. Willis (Eds.), Proc. 10th Int. Congr. Ess. Oils, Fragrances and Flavors, Washington DC, U.S.A., (Nov. 16-20, 1988): 41-63.
- Murray, M.J., Marble, P., Lincoln, D. en Hefendehl, F.W., 1988. Peppermint Oil Quality Differences and the Reasons for Them. In: *Flavors and Fragrances: A World Perspective*, B.M. Lawrence, B.D. Mookherjee en B.J. Willis (Eds.), Proc. 10th Int. Congr. Ess. Oils, Fragrances and Flavors, Washington DC, U.S.A., (Nov. 16-20, 1988): 189-210.
- Naik, S.N., Lentz, H. en Maheshwari, R.C., 1989. Extraction of Perfumes and Flavours from Plant Materials with Liquid Carbon Dioxide under LVE Conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 49: 115-126.
- Novak, R.A. en Robey, R.J., 1989. Supercritical Fluid Extraction of Flavoring Material: Design and Economics. In: *Supercritical Fluid Science and Technology*, K.P. Johnston en J.M.L. Penninger (Eds.). American Chemical society, Washington D.C., U.S.A. ACS Symp. Ser. 406: 511-524.
- Orye, R.V., 1969. Prediction and Correlation of Phase Equilibria and Thermal Properties with the BWR Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8(4): 579-588.
- Parkinson, G. en Johnson, E., 1989. Supercritical Procesese Win CPI Acceptance. *Chem. Eng.*, (July):35, 37, 39.
- Passut, C.A. en Danner, R.P., 1972. Correlation of Ideal Gas Enthalpy, Heat Capacity, and Entropy. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 11(4): 543-546.
- Pellerin, P., 1988. Aromatic Natural Raw Materials Extraction by Liquid and Supercritical CO₂. In: *Proceedings of the International Symposium on Supercritical Fluids*, M. Perrut (Ed.), Nice, France, (Oct. 17-19): 677-685.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. en Gomes de Azevedo, E., 1986. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 2e Ed.
- Quirin, K.-W., Gerard, D., Grau, H. en Grau, G., 1987. Hochdruckextraktion mit Kohlendioxid - Eine ideale Methode zur Gewinnung hochwertiger ätherischer Ole. *Seifen-Ole-Fette-Wachse*, 113(15): 539-544.
- Quirin, K.-W. en Gerard, D., 1988. Selektive Extraktion von etherischen Olen mit überkritischem CO₂. *Lebensm. Biotechn.*, (5): 251-254.
- Quirin, K.-W., 1990. Persoonlijke mededeling (Flavex Naturextrakte GmbH).

- Razdan, T.K., Wanchoo, R.K., Raina, G.K. en Jotshi, C.K., 1985. Thermodynamic and Physical Properties of Some Terpenoids. *Parfümerie Kosmetik*, 66(7): 444-446, 448, 449.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. en Poling, B.E., 1989. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill book Company, New York, N.Y., U.S.A., 4e Ed., 2e druk.
- Robin, S. en Vodar, B., 1953. Solubility in Compressed Gases. *Discuss. Faraday Soc.*, 15: 233-238.
- Rogers Jr., J.A., 1981. Oil, Essential. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd. Ed., John Wiley and Sons, New York, N.Y., U.S.A., 16: 307-332.
- Saha, B.N., Baruah, A.K.S., Bordoloi, D.N., Mathur, R.K., Baruah, J.N., 1986. *Mentha piperita* - A Promising Crop for Arunachal Pradesh. *Indian Perfum.*, 30(2-3): 355-359 [CA 106(1987)64330x].
- Schlünder, E.-U., 1981. *Einführung in die Wärmeübertragung*. Vieweg, Braunschweig, B.R.D., 3e druk.
- Schmitt, W.J. en Reid, R.C., 1985. The Influence of the Solvent Gas on Solubility and Selectivity in Supercritical Extraction. In: *Supercritical Fluid Technology*, J.M.L. Penninger, M. Radosz, M.A. McHugh en V.J. Krukonis (Eds.), Elsevier Science Publ., Amsterdam, The Netherlands. *Process Technol. Proc.*, 3: 123-147.
- Schreier, P., 1984. *Chromatographic Studies of Biogenesis of Plant Volatiles*. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, F.R.G.
- Schultz, W.G. en Randall, J.M., 1970. Liquid Carbon Dioxide for Selective Aroma Extraction. *Food Technol.*, 24: 1282-1286 ((Nov.): 94-98).
- Senich, V.Ya., Shishkov, G.Z. en Polyakov, A.F., 1974. Composition of a Carbon Dioxide Extract of Peppermint. *Izv. Vyssh. Uchebn Zaved., Pishch. Tekhnol.*, (4): 85-87 [CA 82 (1975) 21717x].
- , 1975. Classification of the Composition of an Extract prepared during Treatment of Dry Peppermint Leaf Wastes with Liquid Carbon Dioxide. *Izv. Vyssh. Uchebn Zaved., Pishch. Tekhnol.*, (5): 34-36 [CA 84 (1976) 79585k].
- Sieber, R., 1987. *Supercritical Fluid Extraction. Recent Developments and Equipment for Laboratory and Pilot Plant Work*. *Voedingsmid. Technol. (Int. Ed.)*, (12).
- Sims, M. en Thompson, T., 1988. Optimization of Extraction of Natural Products with Supercritical Carbon Dioxide. Presented at the Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, Nov. 27-Dec. 2, Washington, D.C., U.S.A.
- Stahl, E., 1980. Extraction of Natural Products with the Means of Supercritical Gases. *Rev. Latinoamer. Quím*, 11: 1-7.
- Stahl, E. en Schilz, W., 1976. Extraktion mit überkritischen Gasen in direkter Kopplung mit der Dünnschicht-Chromatographie. *Chem.-Ing.-Techn.*, 48(9): 773-778.
- Stahl, E. en Stadler, R., 1984. Systeme zum Ein- oder Austrag von Stützgütern in oder aus Druckräumen. *Chem.-Ing.-Tech.*, 56(10):755-768.
- Stahl, E. en Gerard, D., 1985. Solubility Behaviour and Fractionation of Essential Oils in Dense Carbon Dioxide. *Perfumer Flavorist*, 10 (April/May): 29, 30, 32, 34, 35-37.
- Stahl, E., Quirin, K.-W. en Gerard, D., 1987. Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination. Springer-Verlag, Berlin, F.R.G., pp. 133-180.
- Stahl-Biskup, E., 1987. Monoterpene Glycosides, State of Art. *Flavour Fragrance J.*, 2: 75-82.

- Stephan, K., 1990. Solubilities of Menthol in CO₂. Persoonlijke mededeling. (Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart).
- Strauss, K. en Urvat, L., 1983. Cell-Cracking mit CO₂. Lebensmitteltechnik, 11: 590-592.
- Straver, E.J.M., 1986. Process Development and Plant Design for Extraction with Supercritical Fluids with Special Highlights on Solvent Power, Viscosity and Diffusivity. Japan Study Tour 1986 Research Report, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands.
- , 1989. Phase Equilibria in Binary Mixtures of Propane and Pure Triglycerides and of Propane and Palm Oil near the Critical Point of Propane. Master's Thesis, Delft University of Technologie, Delft, The Netherlands.
- , 1990a. "Su Una Nuova Specie di Mentha?" De Analyse van de Etherische Olie van de *Mentha mircena*. Scriptie, Technische Universiteit Delft, Delft, Nederland.
- , 1990b. CRYOTON: Een Luchtsplitsingsbedrijf. Exergiebalans over de Liquifactie-eenheid. Stageverslag, Technische Universiteit Delft, Delft, Nederland, pp. 19-62.
- , 1990c. Bepaling van karakteristieken van muntplanten voor het bepalen van massatransportcoëfficiënten. Eigen waarnemingen.
- Sutherland, M.D., 1952. The Structure of Ocimene. J. Am. Chem. Soc., 74:2688.
- Temelli, F., Braddock, R.J., Chen, C.S. en Nagy, S., 1987. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Terpenes from Orange Essential Oil. In: Supercritical Fluid Extraction and Chromatography. Techniques and Application. B.A. Charpentier en M.R. Sevenants (Eds.), ACS Symp. Ser., Ser. C, 366: 109-126.
- Temelli, F., Chen, C.S. en Braddock, R.J., 1988. Supercritical Fluid Extraction in Citrus Oil Processing. Food Technology, (June): 145-150.
- Tsekhanskaya, Yu.V., Iomtov, M.B. en Mushkina, E.V., 1964. Solubility of Naphthalene in Ethylene and Carbon Dioxide Under Pressure. Russian J. Phys. Chem., 38(9): 1173-1176.
- Tyurina, E.V. en Gus'kova, I.N., 1986. Spicy-Aromatic Plants in Siberia. Sib. Vestn. S-kh Nauki, (5): 114-118.
- Udaya Sankar, K., 1989. Studies on the Physicochemical Characteristics of Volatile Oil from Pepper (*Piper nigrum*) Extracted by Supercritical Carbon Dioxide. J. Sci. Food. Agric., 48: 483-493.
- Udaya Sankar, K. en Manohar, B., 1988. Extraction of Essential Oils Using Supercritical Carbon Dioxide. In: Proceedings of the International Symposium on Supercritical Fluids, M. Perrut (Ed.), Nice, France, (Oct. 17-19): 807-814.
- Verzár-Petri, G., Nagy, E. en Lemberkovics, 1979. Atherischer Ölgehalt und Zusammensetzung des Öls von einigen Mentha-Arten. Sci. Pharm., 47: 8-16.
- Van Duursen, P., 1985. Investeren in een Veranderende Wereld. Lezing, d.d. 18 april 1985.
- Van Noorle Jansen, J.J., 1986. Hogedruk Extractie met Superkritische Gassen. Voedingsmiddelentechnologie, 19(8): 31-35.
- Vollbrecht, R., 1982. Extraction of Hops with Supercritical CO₂. Chem. Ind., (June 19): 397-399.
- , 1988. Preparation of Hop Extracts by Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. Monographics-European Brewery Conv., 13: 210-215.
- Vos, C., 1990. Persoonlijke mededeling (Quest International te Naarden).

- Wakao, W. en Kaguei, S., 1982. Heat and Mass Transfer in Packed Beds. Gordon and Breach, New York, NY, U.S.A., p. 156.
- Walsh, J.M., Ikonomou, G.D. en Donohue, M.D., 1987. Supercritical Phase Behavior: The Entrainer Effect. Fluid Phase Equilibria, 33: 295-314.
- Weast, R.C., en Lide, D.R. (Eds.), 1989. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Pres, Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A., pp. C-42/C-553 en D-198/D-213.
- Wells, P.A., Chaplin, R.P. en Foster, N.R., 1990. Solubility of Phenylacetic Acid and Vanillin in Supercritical Carbon Dioxide. J. Supercritical Fluids, 3: 8-14.
- Winter, H., CO₂ als Lösungsmittel für die Hochdruckextraktion. VT »verfahrenstechnik«, 14(3): 170, 173, 174.
- Wong, J.M. en Johnston, K.P., 1986. Solubilization of Biomolecules in Carbon Dioxide Based Supercritical Fluids. Biotechn. Progress, 2(1): 29-39.
- Zobel, R., 1990. Persoonlijke mededeling (SKW Trostberg AG).
- Zosel, K., 1978. Separation with Supercritical Gases: Practical Applications. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17: 702-709.

APPENDIX A: ENERGIEBALANSEN OVER DE EXTRACTIEPLANT

Op de navolgende bladzijden staan de energiebalansen van de extractieplant onder de verschillende omstandigheden weergegeven in zogehete Sankey diagrammen. De diverse in- en uitgaande energiestromen zijn zoveel mogelijk opschaal getekend. Echter voor de doorgaande stroom is de enthalpie met 15000 kJ/kmol verminderd om de doorgaande stroom niet te breed te maken. De berekeningen voor de energiebalans zijn met meerdere decimalen berekend, maar afgerond weergegeven.

De verklaring van de diverse symbolen en hun eenheden (waarbij de energieën berekend zijn ten opzichte van de hoeveelheid kooldioxide in kmol) zijn:

- h = enthalpie van de doorgaande stroom in kJ/kmol;
- t = de toestandstemperatuur in °C;
- p = de toestandsdruk in bar;
- w_s = de te leveren asarbeid aan de pomp of compressor in kJ/kmol;
- q_i = ingaande warmtestroom in kJ/kmol;
- q_u = uitgaande warmtestroom in kJ/kmol;
- α₁ = molfractie vloeistof in de processtroom (dimensieloos);
- w_e = elektrische energieverbruik voor de aandrijving van de pomp of compressor;
- m = verbruikte hoeveelheid water of stoom voor respectievelijk afkoeling en opwarming van de processtromen in kg;
- q_{ref} = benodigde koude om een processtroom beneden de omgevingscondities af te koelen in kJ/kmol.

Voor de berekening van het energieverbruik en van het verbruik van energiedragers is gebruik gemaakt van de volgende formules:

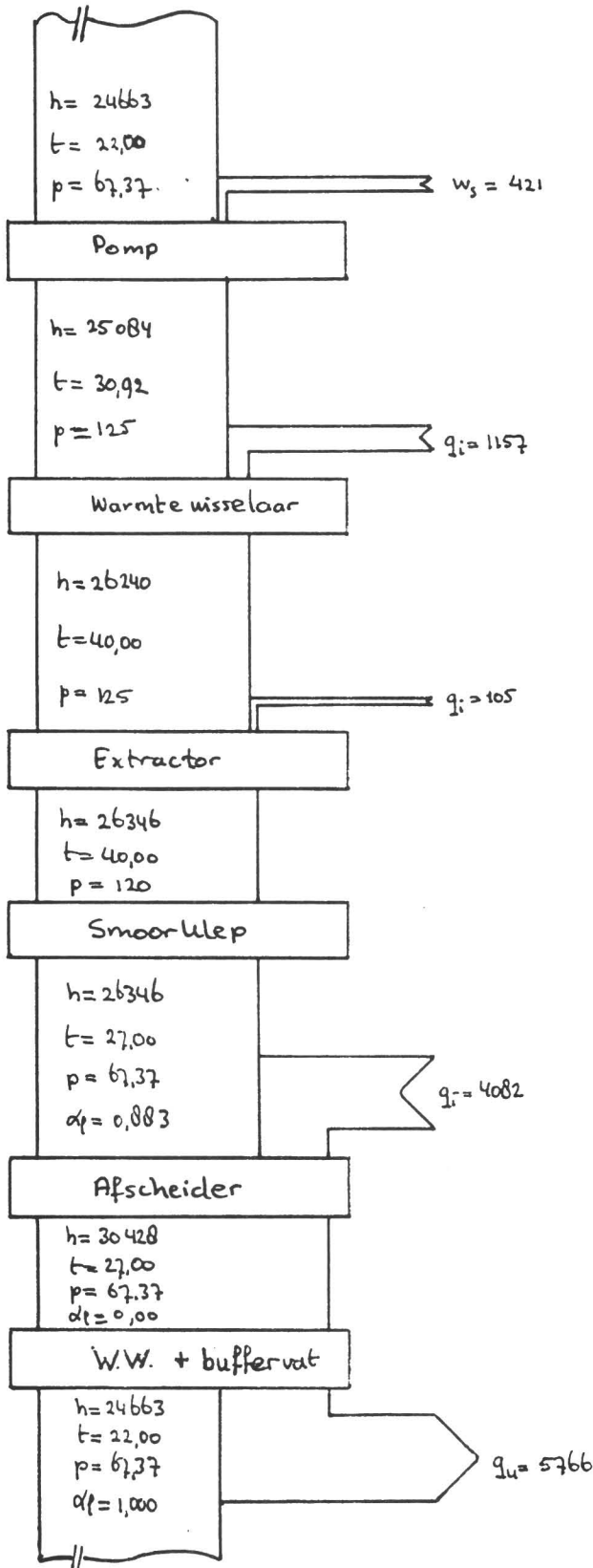
$$w_e = w_s / 0,93$$

$$m_{\text{water}} = 1,1 \cdot q_u / (4,1807 \cdot 5)$$

$$m_{\text{stoom}} = 1,1 \cdot q_i / (2760,4 - 561,429)$$

$$q_{\text{ref}} = 1,1 \cdot q_u$$

Code: P40



Proces

Superkritisch

Pompproces

Extractie: $t = 40^\circ\text{C}$

Resultaat totaal

$$w_s = 421 \text{ kJ/mol}$$

$$q_u = 5766 \text{ kJ/mol}$$

$$q_i = 5344 \text{ kJ/mol}$$

Verbruik energie(-dragers)

= Electriciteit:

$$w_e = 453 \text{ kJ/mol}$$

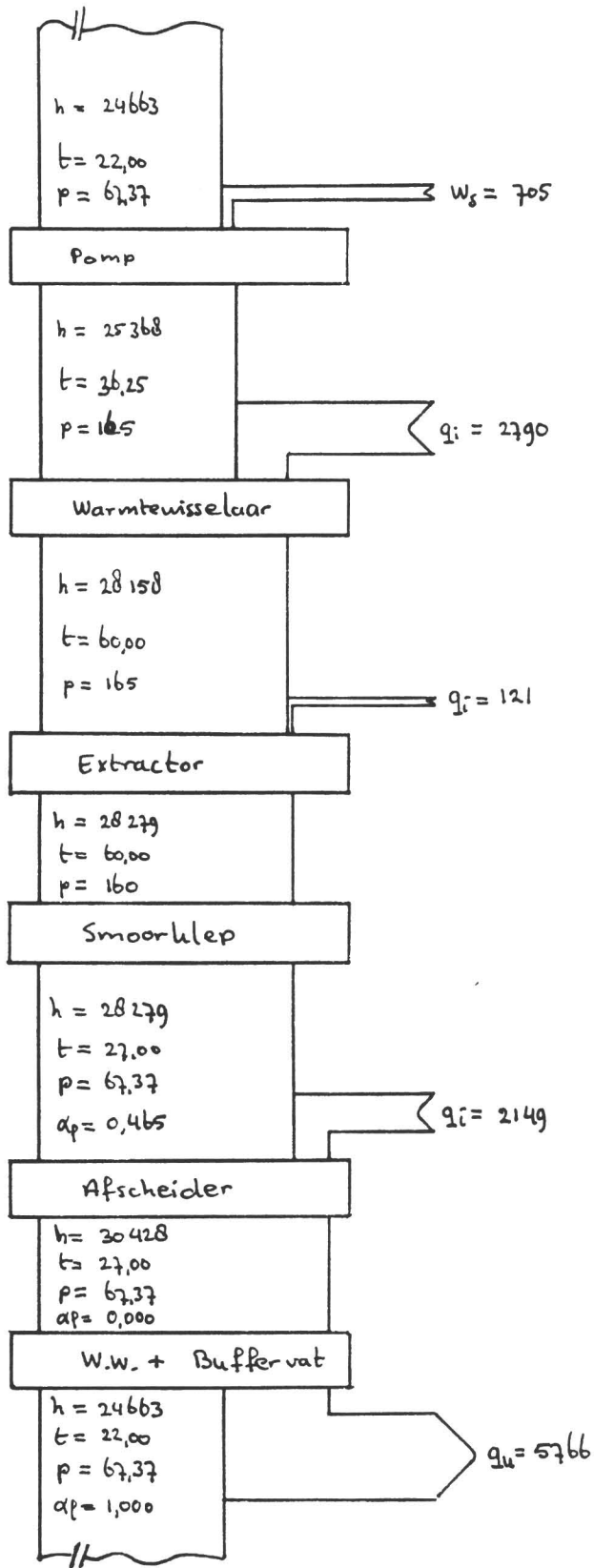
= koelwater verbruik:

$$m = 303 \text{ kg/mol}$$

= stoom verbruik:

$$m = 2,67 \text{ kg/mol}$$

Code: P60



Proces

Superkritisch

Pompproces

Extractie: $t = 60^\circ\text{C}$

Resultaat totaal

$w_s = 705 \text{ kJ/kmol}$
 $q_u = 5766 \text{ kJ/kmol}$
 $q_i = 5061 \text{ kJ/kmol}$

Verbruik energie(-dragers)

= Electriciteit :

$w_e = 758 \text{ kJ/kmol}$

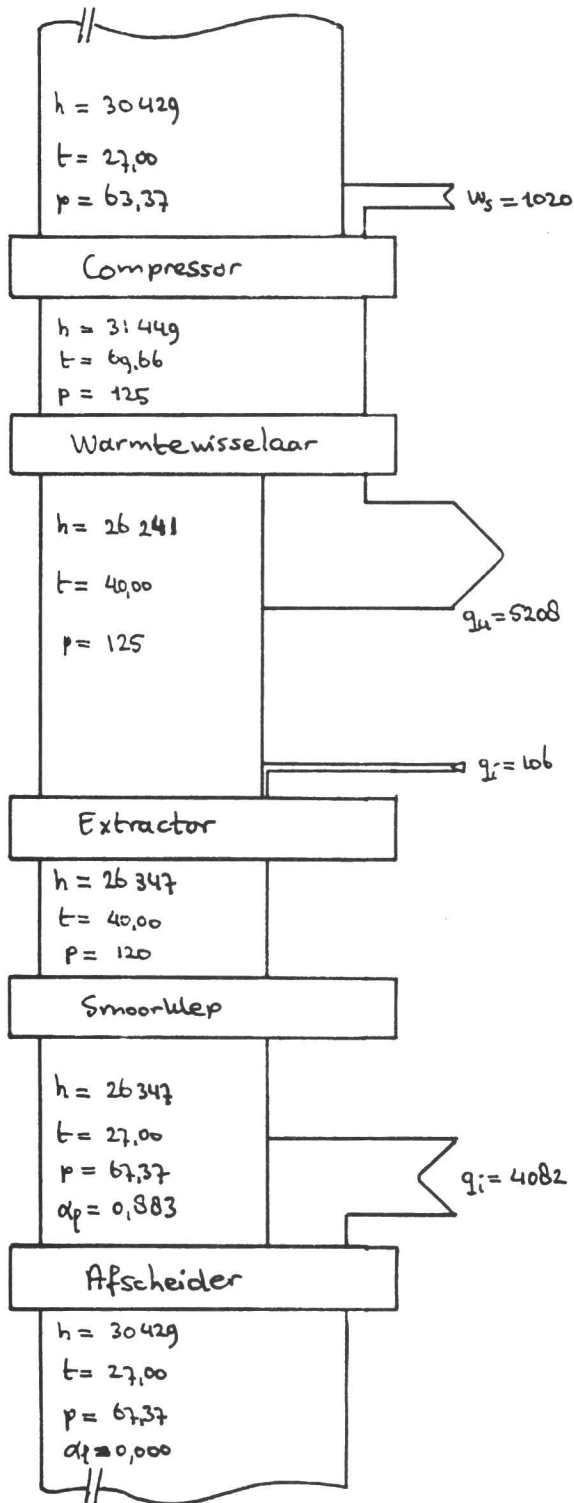
= Koelwater verbruik :

$m = 303 \text{ kg/kmol}$

= Stoom verbruik :

$m = 2,53 \text{ kg/kmol}$

Code: C.40



Proces

Superkritisch

Compressor proces

Extractor : $t = 40^\circ\text{C}$

Resultaat totaal

$w_s = 1020 \text{ kJ/kmol}$

$q_u = 5208 \text{ kJ/kmol}$

$q_i = 4188 \text{ kJ/kmol}$

Verbruik energie(-dragers)

= Electriciteit:

$w_e = 1097 \text{ kJ/kmol}$

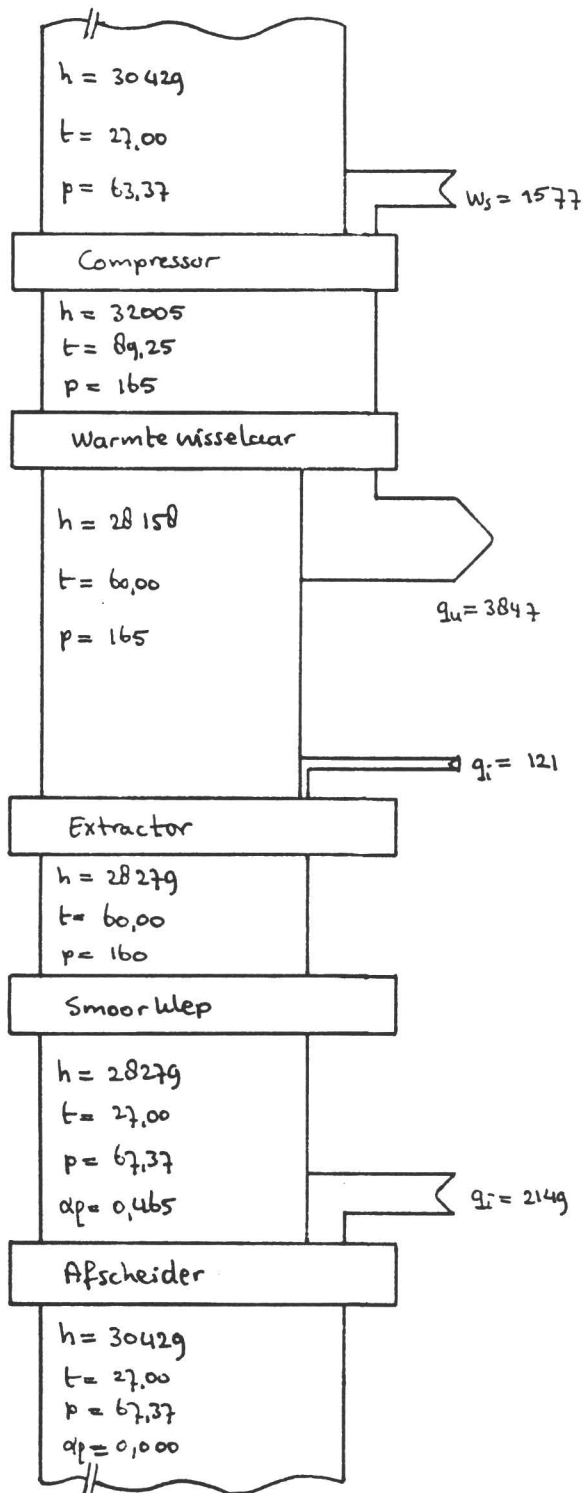
= Kwalwater verbruik:

$m = 274 \text{ kg/kmol}$

= Stoom verbruik:

$m = 2,09 \text{ kg/kmol}$

Code: C60



Proces

Superkritisch

Compressor proces

Extractor: $t = 60^\circ\text{C}$

Resultaat totaal

$$w_s = 1577 \quad \text{kJ/kmol}$$

$$q_u = 3847 \quad \text{kJ/kmol}$$

$$q_i = 2271 \quad \text{kJ/kmol}$$

Verbruik energie (dragers)

= Electriciteit:

$$w_e = 1695 \quad \text{kJ/kmol}$$

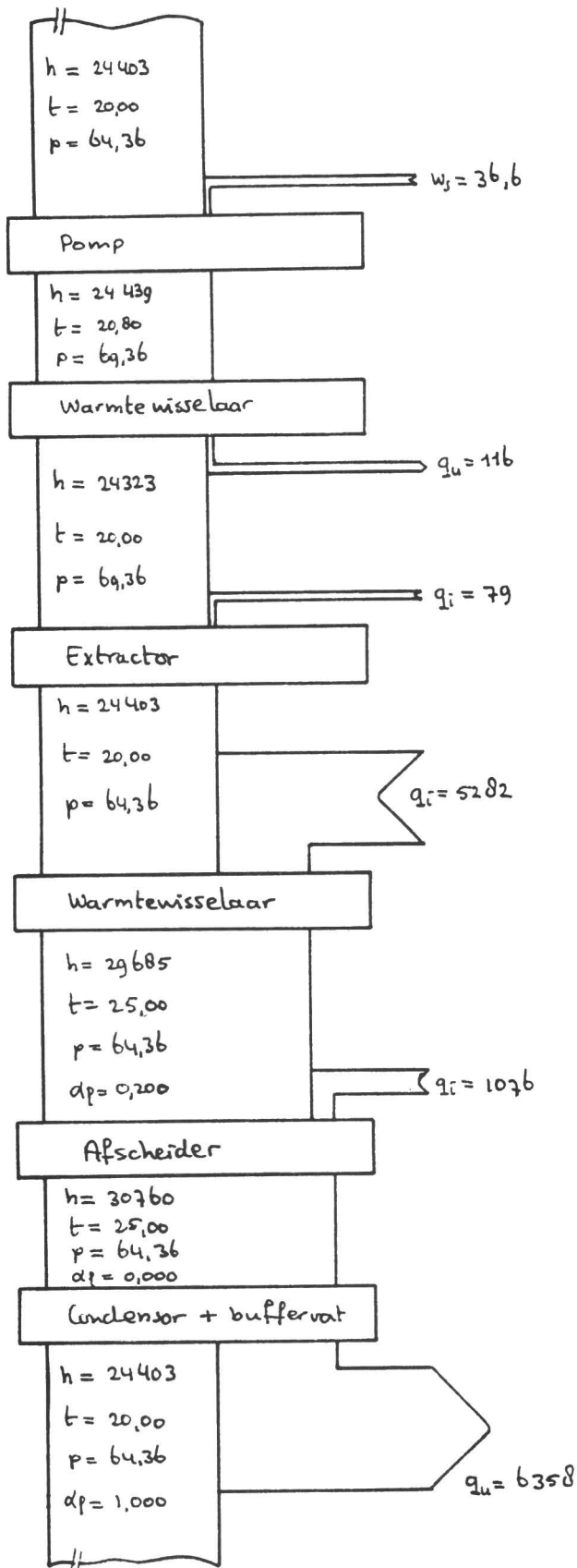
= Koelwaterverbruik:

$$m = 202 \quad \text{kg/kmol}$$

= Stoomverbruik:

$$m = 1,14 \quad \text{kg/kmol}$$

Code: S20



Proces

Subkritisch

Temperatuurproces

Extractor: $t = 20^\circ\text{C}$

Resultaat totaal

$w_s = 36,6 \quad \text{kJ/(kmol)}$
 $q_u = 6474 \quad \text{kJ/(kmol)}$
 $q_i = 6437 \quad \text{kJ/(kmol)}$

Verbruik energie(-dragers)

= Electriciteit:

$w_e = 39,3 \quad \text{kJ/(kmol)}$

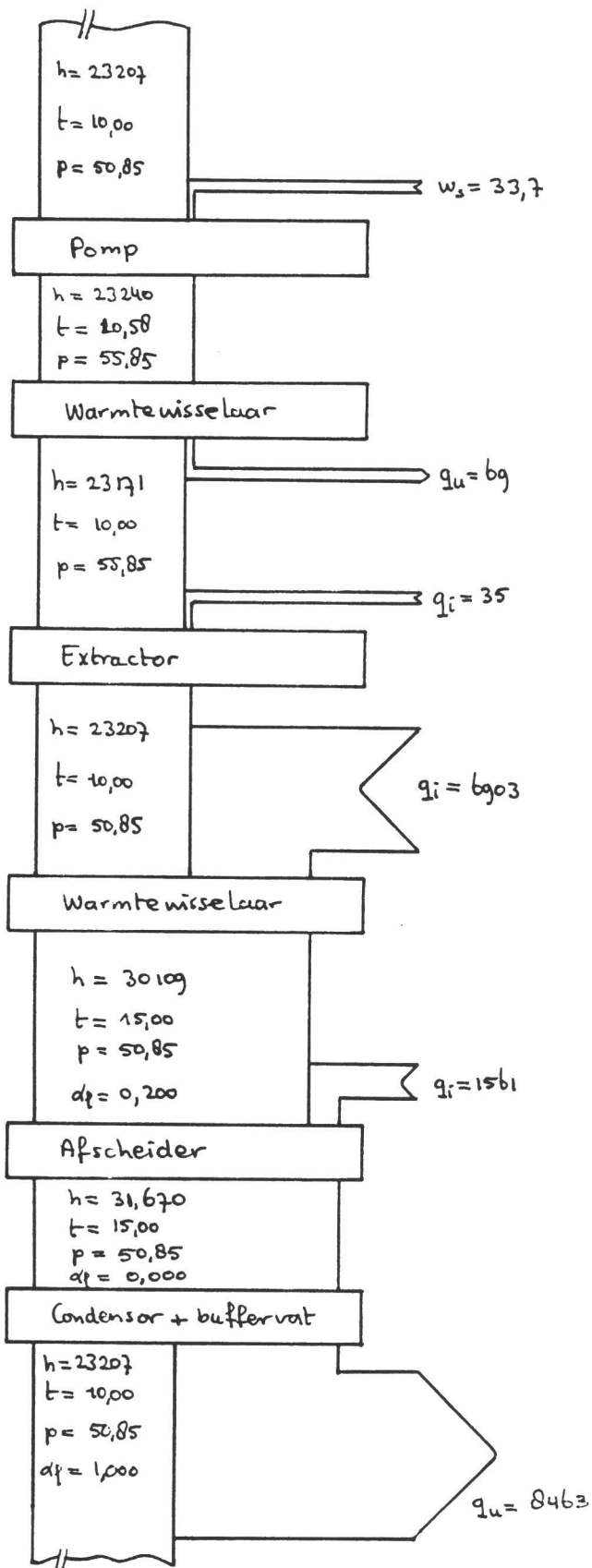
= Refrigeratie energie:

$q_{ref} = 7121 \quad \text{kJ/(kmol)}$

= Stoomverbruik:

$m = 3,22 \quad \text{kg/(kmol)}$

Code : S10



Proces

Subkritisch

Temperatuurproces

Extractor : $t = 10^\circ\text{C}$

Resultaat totaal

$w_s = 33,7 \text{ kJ/kmol}$

$q_u = 8532 \text{ kJ/kmol}$

$q_i = 8409 \text{ kJ/kmol}$

Verbruik energie (dragers)

= Electriciteit :

$w_e = 36,2 \text{ kJ/kmol}$

= Refrigeratie energie:

$q_{ref} = 9386 \text{ kJ/kmol}$

= stoomverbruik

$m = 4,25 \text{ kJ/kmol}$

APPENDIX B: VERBRUIK VAN ENERGIE EN KOOLDIOXIDE BIJ VERWISSELEN EXTRACTOR-INHOUD

Voor dit proces wordt eerst de hoeveelheid kooldioxide in extractor A gelijk verdeeld over beide extractoren. De uitgangspositie van extractor A zijn de extractiecondities en voor extractor B een vulling met kooldioxide onder omgevingsomstandigheden (20°C en 1 bar).

De extractoren zijn gevuld met plantmateriaal, zodat niet 100% van het extractie-volume is gevuld met kooldioxide. Het volume kooldioxide in een extractor aan het begin van de extractie is:

$$V = 0,974 - (1-\epsilon) \cdot 0,695 = 0,673 \text{ m}^3$$

terwijl aan het eind van een extractie het volume als volgt is:

$$V = 0,974 - (1-\epsilon) \cdot 0,695 + (2,8\% \text{ van } 0,675) = 0,695 \text{ m}^3$$

Na het bereiken van een evenwichtsituatie tussen beide extractoren wordt de inhoud van extractor A verder geëxpandeerd naar omgevingscondities (20°C en 1 bar). Hiervoor is warmte nodig. De vrijkomende kooldioxide wordt niet meer voor extractie doeleinden gebruikt, maar wordt opgeslagen in "ballonnen" om gebruikt te worden als spoelgas en voor blanketing.

Extractor B wordt verder aangevuld met vloeibaar kooldioxide, totdat de gewenste hoeveelheid kooldioxide zich in de extractor bevindt. Het aanvullen van kooldioxide vindt plaats uit cylinders, waarin zowel gas als vloeistof aanwezig is. De grootheden van de vloeibare kooldioxide zijn dan:

$$\begin{aligned} t &= 20^\circ\text{C} \\ p &= 57,288 \text{ bar} \\ \rho &= 17,744 \text{ kmol/m}^3 \\ h &= 24550 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

Per batch heeft men tevens een verlies aan kooldioxide via het extract. Uitgaande van 312,75 kg plantmateriaal per batch, waarin maximaal 2,8% olie zit, komt men op 8,76 kg geëxtraheerde olie per batch. Stel de oplosbaarheid is ongeveer 200 kg/m³, dan gaat er met het extract 0,681 kmol kooldioxide per keer verloren. Deze waarde wordt opgeteld bij de eerder berekende waarde van verlies aan kooldioxide uit de extractor A.

Op de navolgende pagina's is per extractieconditie de benodigde energieën en het verbruik aan kooldioxide getabelleerd.

ONTWERP

Code: P40 en C40

Extractor A

Extractor B

Begincondities:

p	[bar]	120	1
t	[°C]	40	20
ρ	[kmol/m ³]	16,403	0,04125
h	[kJ/kmol]	26347	35533
V	[m ³]	0,693	0,673
$n = \rho \cdot V$	[kmol]	11,367	0,0278
$H = n \cdot h$	[kJ]	299487	986

Conditie na isochore, adiabatiese mening ($n = n_A + n_B$; $\Delta H = \text{constant}$):

$n = n(\text{totaal}) \cdot V/V(\text{totaal})$	[kmol]	5,781	5,614
$H = H(\text{totaal}) \cdot V/V(\text{totaal})$	[kJ]	152437	148037

De te bereiken eindcondities:

p	[bar]	1	120
t	[°C]	20	40
n	[kmol]	5,781	11,039
$H = n \cdot h$	[kJ]	205412	290844

Toevoegen van vloeibaar kooldioxide:

$n = n(\text{eind}) - n(\text{begin})$	[kmol]		5,425
$H = n \cdot h(1 - \text{CO}_2)$	[kJ]		133186
H na toevoegen CO ₂	[kJ]		281223

Verbruik van energie(-dragers):

$Q = \Delta H$	[kJ]	52976	9621
$m(\text{stoom}) = 1,1 \cdot \Delta H / 2198,97$	[kg]	26,50	4,81

Totaal nodig per wisseling van batch:

$$m = 31,31 \text{ kg stoom}$$

$$n = 6,46 \text{ kmol CO}_2$$

ONTWERP

Code: P60 en C60

Extractor A

Extractor B

Begincondities:

p	[bar]	160	1
t	[°C]	60	20
ρ	[kmol/m ³]	14,559	0,04125
h	[kJ/kmol]	28279	35533
V	[m ³]	0,693	0,673
n = $\rho \cdot V$	[kmol]	10,089	0,0278
H = n·h	[kJ]	285312	986

Conditioes na isochore, adiabatiese mening ($n = n_A + n_B$; $\Delta H = \text{constant}$):

n = n(totaal)·V/V(totaal)	[kmol]	5,133	4,984
H = H(totaal)·V/V(totaal)	[kJ]	145245	141053

De te bereiken eindcondities:

p	[bar]	1	160
t	[°C]	20	60
n	[kmol]	5,133	9,798
H = n·h	[kJ]	182374	277078

Toevoegen van vloeibaar kooldioxide:

n = n(eind) - n(begin)	[kmol]		4,814
H = n·h(1-CO ₂)	[kJ]		118173
H na toevoegen CO ₂	[kJ]		259227

Verbruik van energie(-dragers):

Q = ΔH	[kmol]	37129	17850
m(stoom) = $1,1 \cdot \Delta H / 2198,97$	[kg]	18,57	8,93

Totaal nodig per wisseling van batch:

$$m = 27,50 \text{ kg stoom}$$

$$n = 5,81 \text{ kmol CO}_2$$

ONTWERP

Code: S20

Extractor A

Extractor B

Begincondities:

p	[bar]	64,36	1
t	[°C]	20	20
ρ	[kmol/m ³]	18,188	0,04125
h	[kJ/kmol]	24402	35533
V	[m ³]	0,693	0,673
n = $\rho \cdot V$	[kmol]	12,604	0,0278
H = n·h	[kJ]	307575	986

Conditie na isochore, adiabatiese mening ($n = n_A + n_B$; $\Delta H = \text{constant}$):

n = n(totaal)·V/V(totaal)	[kmol]	6,408	6,017
H = H(totaal)·V/V(totaal)	[kJ]	156539	152022

De te bereiken eindcondities:

p	[bar]	1	64,36
t	[°C]	20	20
n	[kmol]	6,408	12,240
H = n·h	[kJ]	227712	298698

Toevoegen van vloeibaar kooldioxide:

n = n(eind) - n(begin)	[kmol]		6,017
H = n·h(1-CO ₂)	[kJ]		147716
H na toevoegen CO ₂	[kJ]		299738

Verbruik van energie(-dragers):

Q = ΔH	[kJ]	71172	-1040
m(stoom) = $1,1 \cdot \Delta H / 2198,97$	[kg]	35,60	----
Q _{ref} = $1,1 \cdot Q$	[kJ]	----	1144

Totaal nodig per wisseling van batch:

$$\begin{aligned}
 m &= 35,60 \text{ kg stoom} \\
 n &= 7,09 \text{ kmol CO}_2 \\
 Q_{\text{ref}} &= 1144 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

ONTWERP

Code: S10

Extractor A

Extractor B

Begincondities:

p	[bar]	50,85	1
t	[°C]	10	20
ρ	[kmol/m ³]	19,762	0,04125
h	[kJ/kmol]	23207	35533
V	[m ³]	0,693	0,673
n = $\rho \cdot V$	[kmol]	13,695	0,0278
H = n·h	[kJ]	317824	986

Conditie na isochore, adiabatiese mening ($n = n_A + n_B$; $\Delta H = \text{constant}$):

n = n(totaal)·V/V(totaal)	[kmol]	6,962	6,761
H = H(totaal)·V/V(totaal)	[kJ]	161739	157071

De te bereiken eindcondities:

p	[bar]	1	50,85
t	[°C]	20	10
n	[kmol]	6,962	13,300
H = n·h	[kJ]	247382	308652

Toevoegen van vloeibaar kooldioxide:

n = n(eind) - n(begin)	[kmol]		6,539
H = n·h(1-CO ₂)	[kJ]		160533
H na toevoegen CO ₂	[kJ]		317605

Verbruik van energie(-dragers):

Q = ΔH	[kJ]	85643	-8953
m(stoom) = $1,1 \cdot \Delta H / 2198,97$	[kg]	35,60	----
Q _{ref} = $1,1 \cdot Q$	[kJ]	----	9848

Totaal nodig per wisseling van batch:

$$\begin{aligned}
 m &= 42,84 \text{ kg stoom} \\
 n &= 7,64 \text{ kmol CO}_2 \\
 Q_{\text{ref}} &= 9848 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

