

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Ante Igor Šustić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Ante Igor Šustić

Predao je izrađen završni rad dana: 18. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
doc. dr. sc. Dragana Vuk, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 23. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Ante Igor Šustić

RAZVOJ I PRIMJENA SUSTAVA ZA SUŠENJE PRI SUPERKRITIČNIM UVJETIMA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv.prof.dr.sc. Vilko Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

doc. dr. sc. Dragana Vuk

Zagreb, rujan 2024.

SAŽETAK

Teorijski pregled superkritičnih tekućina, njihovih svojstava i primjena. Poseban naglasak je stavljen na sušenje pri superkritičnim uvjetima, gdje su teorijski proučeni procesi, kinetika i modeli sušenja pri superkritičnim uvjetima. Unutar rada navedeni su patenti i proizvodi napravljeni uz pomoć sušenja pri superkritičnim uvjetima. Opisani su tehnički zahtjevi za konstrukciju aparatura, kao i komercijalno raspoloživi sustavi na razini laboratorija sve do industrijske razine.

Ključne riječi:

superkritične tekućine, primjena superkričnih tekućina, sušenje pri superkritičnim uvjetima, kinetika, modeli, priprava materijala, tehnički zahtjevi, komercijalni sustavi

ABSTRACT

Theoretical review of supercritical fluids, their properties, and their application. Special emphasis is placed on drying under supercritical conditions, where the processes, kinetics, and models of drying under supercritical conditions are theoretically studied. The patents and products made using drying under supercritical conditions are also reviewed. The technical requirements for the construction of apparatuses, as well as commercially available systems ranging from laboratory to industrial scale, are described.

Key words:

supercritical fluids, application of supercritical fluids, drying under supercritical conditions, kinetics, models, preparation of materials, technical requirements, commercial systems

Sadržaj :

1. Uvod	1
2. Superkritične tekućine	2
3. Svojstva superkritičnih tekućina	3
3.1. Gustoća	3
3.2. Stlačivost	3
3.3. Viskoznost	3
3.4. Difuzivnost	3
3.5. Topljivost	4
3.6. Selektivnost	4
3.7. Prijenos tvari	4
4. Formiranje superkritičnih tekućina	5
4.1. Tlak	5
4.2. Temperatura	5
5. Primjena superkritičnih tekućina	6
5.1. Ekstrakcija superkritičnom tekućinom	6
5.2. Superkritična tekućinska kromatografija	6
5.3. Impregnacija primjenom superkritične tekućine	6
5.4. Taloženje superkritičnim anti-otapalom	7
5.5. Ekstrakcija i pročišćivanje biogoriva	7
5.6. Sušenje pri superkritičnim uvjetima	7
5.7. Superkritično sušenje prskanjem	8
6. Superkritični fluidi za odvijanje procesa	8
6.1. Ugljikov(IV) oksid (CO ₂)	8
6.2. Voda (H ₂ O)	9
6.3. Metanol (CH ₃ OH)	9
6.4. Etanol (C ₂ H ₅ OH)	10
6.5. Aceton (C ₃ H ₆ O)	10
7.1. Metode sušenja gelova	10
7.2. Aerogel	12
7.3. Sinteza aerogela	12
7.4. Obrada gela prije sušenja pri superkritičnim uvjetima	13
7.5. Procesi sušenja pri superkritičnim uvjetima	14

8. Kinetika sušenja pri superkritičnim uvjetima	16
8.1. Eksperimentalno istraživanje kinetike sušenja pri superkritičnim uvjetima	16
8.2. Metode za određivanje koncentracije otapala u CO₂	19
8.3. Mehanizam prijenosa tvari u sušenju pri superkritičnim uvjetima	20
8.4. Difuzija	21
8.5. Konvekcijski prijenos tvari	22
8.6. Izlijevanje uslijed povećanja volumena	23
8.7. Aksijalna disperzija	23
8.8. Modeli za opisivanje kinetike sušenja pri superkritičnim uvjetima	24
8.9. Istraživanja o kinetici sušenja pri superkritičnim uvjetima	27
9. Tehnologije sušenja pri superkritičnim uvjetima	35
10. Priprava materijala za primjenu u inženjerstvu materijala	36
10.1. Silika aerogel i njegovi kompoziti	36
10.2. Metalni oksidi / metali i njihovi kompoziti	38
10.3. Nemetalni materijali	40
10.4. Mikro elektro-mehanički sustav	41
10.5. Hrana i lijekovi	43
11. Tehnički zahtjevi za konstrukciju aparature	44
12. Komercijalno raspoloživi sustavi	48
13. Zaključak	52
14. Literatura	53

1. Uvod

Superkritične tekućine trenutno predstavljaju inovativno područje istraživanja u inženjerstvu materijala i primjene u kemijskoj i procesnoj industriji zbog svojih jedinstvenih kemijskih i fizikalnih svojstava, koja uključuju karakteristike tekućina i plinova. Proučavane superkritične tekućine su tvari koje prelaze svoju kritičnu točku gdje nestaju razlike između tekuće i plinovite faze, stvarajući jednu homogenu fazu koja posjeduje specifična svojstva koja se mogu prilagođavati promjenom tlaka i temperature. Superkritične tekućine nude široki spektar primjene u industrijskim procesima poput sušenja, ekstrakcije sve do ekološki prihvatljivih postupaka i kemijskih sinteza.

U ovom radu poseban naglasak je stavljen na sušenje pri superkritičnim uvjetima. Istraživanjima i razvojem tehnologija sušenja pri superkritičnim uvjetima otvorena su vrata u stvaranju različitih materijala poput visokokvalitetnih, poroznih materijala. Svako novo istraživanje donosi dublje razumijevanje svojstava i spoznaju novih mogućnosti primjene sušenja pri superkritičnim uvjetima, što omogućuje preobrazbu unutar industrije, čineći procese efikasnijim, bržim, ekološki i ekonomski prihvatljivijim. Kako svaka nova otkrića ne ostaju samo na razini laboratorija, razvoj sušenja pri superkritičnim uvjetima zahtjeva i razvoj opreme industrijskih postrojenja.

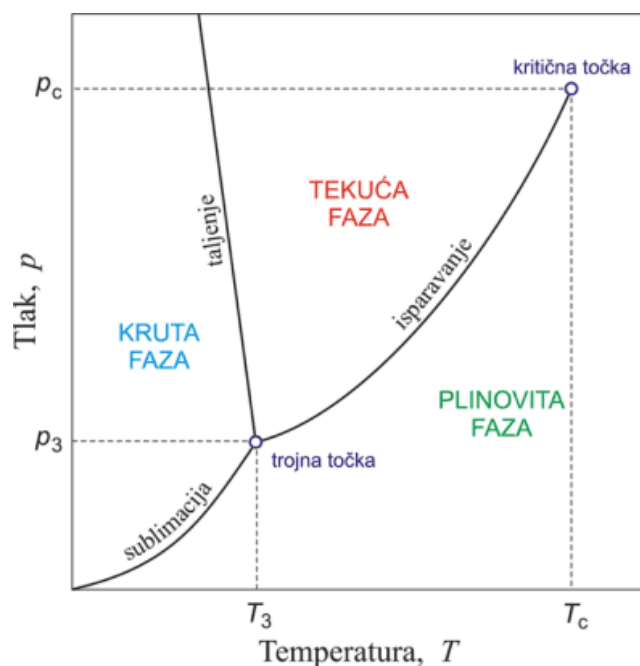
Budući da je područje sušenja pri superkritičnim uvjetima još uvijek u razvoju, mnoge mogućnosti primjene tek trebaju biti otkrivene. Usprkos uspješnom korištenju u različitim industrijskim procesima, daljnja istraživanja o mehanizmima prijenosa tvari, kinetici procesa i optimizaciji moglo bi dovesti do novih otkrića, te bolje i šire upotrebe.

2. Superkritične tekućine

Tvari koje su iznad svoje kritične točke i pokazuju karakteristike i tekućina i plinova poznate su kao superkritične tekućine. Raspon temperature i tlaka pri kojem nestaju diskretne faze tekućine i plina neke tvari i ona se pretvara u homogenu tekućinu s posebnim karakteristikama poznata je kao kritična točka.

Kritična točka je predstavljena u slici 1. na faznom dijagramu kritičnom temperaturom (T_K) i kritičnim tlakom (p_K). Superkritična tekućina je tvar koja je na temperaturi i tlaku iznad svoje kritične točke, gdje ne postoje odvojene faze tekućine i plina. (1)

Iznad T_K i p_K tvar je u jedinstvenom homogenom stanju sa svojstvima koja između svojstava tekućine i plina. Promjene temperature i tlaka mogu promijeniti svojstva superkritičnih tekućina sve dok su iznad kritične točke. (1) Superkritična kapljevina pokazuje spektar svojstava, kombinirajući karakteristike obje faze. To rezultira formiranjem različitih jedinstvenih karakteristika superkritičnih tekućina, uključujući viskoznost i difuznost, gustoću i stlačivost, sposobnost otapanja te transportna svojstva. (2)



Slika 1. Općeniti prikaz faznog dijagrama.

3. Svojstva superkritičnih tekućina

3.1. Gustoća

Superkritične tekućine pokazuju gustoće koje su veće od plinova, ali manje od gustoća tekućina. Gustoća superkritične tekućine može se prilagoditi promjenom uvjeta tlaka i temperature. (3) Kako se tlak povećava, međumolekularne udaljenosti se smanjuju, što dovodi do povećanja gustoće. (4)

3.2. Stlačivost

Stlačivost se odnosi na promjenu volumena tvari u odnosu na promjene tlaka. Superkritične tekućine imaju veću stlačivost u usporedbi s tekućinama, ali manju stlačivost u usporedbi s plinovima. To znači da su one stlačivije od tekućina, ali manje stlačivije od plinova.

Faktor stlačivosti (Z) često se koristi za opisivanje stlačivosti superkritičnih tekućina. Faktor stlačivosti pruža informacije o odstupanju tekućine od idealnog plinskog ponašanja. Superkritične tekućine općenito pokazuju faktore stlačivosti bliske jedinici. Međutim, pri višim tlakovima i temperaturama mogu se javiti odstupanja od idealnog ponašanja. Ta odstupanja mogu se pri pripisati molekularnim interakcijama i prisutnosti intermolekularnih sila. (5)

3.3. Viskoznost

Otpor tekućine prema protoku iskazuje se njenom viskoznošću. Superkritične tekućine imaju viskoznost koje su niže od tekućina, što im omogućava veliku pokretljivost i učinkovitost u prijenosu tvari. Budući da postoji manje međumolekulskih sila i više molekula koje su u superkritičnom stanju, viskoznost je manja. Temperatura, tlak i sastav tekućine mogu svi utjecati na viskoznost superkritične tekućine. Zbog veće molekulske pokretljivosti pri višim temperaturama, viskoznost se obično smanjuje. Suprotno tome, kako se tlak povećava, viskoznost može rasti zbog većih molekulskih interakcija. (6)

3.4. Difuzivnost

Brzina širenja ili difuzije molekula ili čestica kroz materijal naziva se difuzivnost. U superkritičnom stanju, difuzija je sličnija plinu nego tekućini, što olakšava učinkovito miješanje i transport otopljenih tvari. Na difuzivnost superkritične tekućine utječe sastav otopljene tvari, temperatura i tlak. (7) Općenito, difuzivnost raste s temperaturom zbog povećanja pokretljivosti

molekula. Slično tome, budući da postoji manje molekulske interakcije pri nižim tlakovima, difuznost se može poboljšati. (8)

3.5. Topljivost

U usporedbi s topljivošću u tekućinama ili plinovima, topljivost otopljenih tvari u superkritičnim tekućinama može se značajno razlikovati. Uspoređujući s konvencionalnim organskim otapalima, superkritične tekućine često pokazuju bolju topljivost za nepolarne molekule.

Koliko je otopljena tvar topljiva u superkritičnim tekućinama određeno je utjecajem različitih faktora kao što su tlak, temperatura, vrsta otopljene tvari i priroda superkritične tekućine. (9) Budući da tekućina ima veću gustoću pri višim tlakovima, topljivost obično raste. Topljivost također ovisi o temperaturi; više temperature često su povezane s većom topljivošću. (10)

3.6. Selektivnost

Određene molekule mogu se ekstrahirati i odvojiti iz složenih smjesa zahvaljujući selektivnoj moći otapanja koju superkritične tekućine mogu pokazivati. Različita topljivost različitih otopljenih tvari u superkritičnoj tekućini uzrok je selektivnosti. Ciljane tvari mogu se ekstrahirati ili odvojiti sa selektivnošću dok neželjene komponente zaostaju prilagođavajući sastav, temperaturu i tlak superkritične kapljevine željenoj komponenti. (11)

3.7. Prijenos tvari

Smatra se da superkritične tekućine imaju veću difuzivnost i manju viskoznost u usporedbi s tekućinama, što doprinosi većim brzinama prijenosu tvari. Zahvaljujući tim karakteristikama, otopljene tvari mogu se kretati brzo i učinkovito. Zbog svojih povoljnih svojstava, superkritične tekućine imaju poboljšanje kapacitete prijenosa tvari. (12)

4. Formiranje superkritičnih tekućina

Formiranje superkritičnih tekućina prvenstveno ovisi o tlaku i temperaturnim uvjetima primijenjenih na tvar. Manipuliranjem ovih parametara moguće je izazvati prijelaz iz plinovite ili tekuće faze u superkritično stanje.

4.1. Tlak

Superkritična tekućina se prvenstveno formira povećanjem tlaka. S povećanjem tlaka, međumolekulske sile tvari postaju jače. Kao rezultat toga, udaljenost između molekula se smanjuje, a gustoća raste. (13)

Tvar može postojati u superkritičnom stanju iznad određenog tlaka, poznatog kao kritični tlak (p_K). Ispod kritičnog tlaka, tvar ostaje u plinovitom ili tekućem stanju. Međutim, tvar postaje superkritična tekućina kada se kritični tlak premaši. Na primjer, kritični tlak ugljikovog dioksida (CO_2) je otprilike 73,8 bara. Kada se CO_2 izloži tlakovima iznad ove vrijednosti, postaje superkritična tekućina. (14)

4.2. Temperatura

Još jedan važan faktor u formiranju superkritičnih tekućina je temperatura. Povišenje temperature daje molekulama više energije, što poboljšava njihovu pokretljivost i slabi interakcije između molekula.

Točna temperatura pri kojoj tvar može postojati u svom kritičnom stanju poznata je kao kritična temperatura (T_K). Međutim, ako se tvar zagrije iznad kritične temperature, postaje superkritična tekućina. Na primjer, kritična temperatura CO_2 je 31,1 °C pri tlaku od 7,38 MPa (15) Kada je CO_2 izložen temperaturama iznad ove vrijednosti, ulazi u superkritično stanje. Uvjeti tlaka i temperature potrebni za formiranje superkritične tekućine mogu se vizualizirati pomoću faznog dijagrama. Fazni dijagram prikazuje granice između različitih faza (čvrsta, tekuća, plinovita i superkritična) kao funkciju tlaka i temperature. (10)

5. Primjena superkritičnih tekućina

5.1. Ekstrakcija superkritičnom tekućinom

Ekstrakcija superkritičnom tekućinom jedna je od najistaknutijih primjena superkritičnih tekućina. To je tehnika separacije koja se koristi za ekstrakciju željenih komponenti iz čvrstih ili tekućih matrica koristeći superkritične tekućine kao otapala. Superkritične tekućine imaju nekoliko prednosti u odnosu na konvencionalne tehnike ekstrakcije, što je čini preferiranim izborom u raznim industrijama. (16) Ekstrakcija superkritičnom tekućinom radi na principu da superkritične tekućine posjeduju jedinstvena svojstva otapala, kao što su prilagodljiva otapajuća snaga, velika difuznost i niska viskoznost. Ove karakteristike omogućuju učinkovitu ekstrakciju željenih komponenti iz složenih smjesa.

5.2. Superkritična tekućinska kromatografija

Superkritična tekućinska kromatografija može se koristiti na analitičkoj razini, gdje kombinira prednosti tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti i plinske kromatografije. Može se koristiti s nehalapljivim i termički nestabilnim analitima (za razliku od plinske kromatografije) i može se koristiti s detektorom ionizacije plamena (za razliku od tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti). U praksi prednosti koje nudi superkritična tekućinska kromatografija nisu dovoljne da zamjene široko korištene kromatografije, osim u nekoliko slučajeva kao što su kiralne separacije i analiza ugljikovodika velike molekulske mase. (17)

5.3. Impregnacija primjenom superkritične tekućine

Superkritična impregnacija se zasniva na visokoj difuznosti i podesivoj moći otapanja superkritičnih tekućina. Superkritična tekućina je jako otapalo, tako da impregnirane tvari imaju veliku topljivost u superkritičnoj tekućini koji zahvaljujući maloj viskoznosti i visokoj difuznosti prodiru čak u najmanje pore čvrstog materijala.

U slučaju polimernih ne poroznih materijala superkritične kapljevine uzrokuju bubrenje velikog broja polimera i tada laku i potpunu impregnaciju. Za vrijeme dekompresije otopljena tvar se zadržava unutar čvrstog materijala i odvaja od superkritične kapljevine. Sporom dekompresijom smanjuje se opasnost od razaranja ćelija čvrstog materijala do koje može doći stvaranjem tlaka unutar pora. (18,19)

5.4. Taloženje superkritičnim anti-otapalom

Taloženje superkritičnim anti-otapalom je tehnika koja se široko koristi za proizvodnju čestica lijekova kontrolirane veličine i morfologije. U ovoj tehnici taloženja, otopina lijeka brzo se miješa sa superkritičnim fluidom koji je anti-otapalo, uzrokujući taloženje lijeka u obliku finih čestica. Ova tehnika ima prednost u odnosu na konvencionalne tehnike, uključujući veće brzine otapanja lijeka, manje aglomeracije i bolju kontrolu nad veličinom čestica. Veličina čestica i svojstva lijeka mogu se precizno kontrolirati mijenjanjem parametara procesa, kao što su temperatura, tlak, izbor otapala i uvjete miješanja. Zahvaljujući uspješnoj primjeni ove tehnike taloženja, lijekovi se sada mogu proizvoditi na nano razini s većom bioraspoloživošću i većom učinkovitošću. (20)

5.5. Ekstrakcija i pročišćivanje biogoriva

Superkritične tekućine, osobito superkritični ugljikov dioksid, imaju ključnu ulogu u ekstrakciji i pročišćavanju biogoriva iz obnovljivih izvora. Biogoriva, poput biodizela i bioetanela, mogu se dobiti iz biomase putem procesa ekstrakcije koristeći superkritične tekućine. Razvoj ekološki prihvatljivih i održivih izvora energije potpomognut je korištenjem superkritičnih tekućina u procesu proizvodnje biogoriva. (21)

5.6. Sušenje pri superkritičnim uvjetima

Sušenje je tehnika prijenosa tvari koja uključuje isparavanje vode ili drugog otapala iz čvrste, polučvrste ili tekuće faze. U ovom postupku često su uključene dvije komponente: izvor topline i sredstvo za uklanjanje stvorene pare. (5) Precizna i regulirana metoda uklanjanja tekućine naziva se superkritično sušenje. Tekući dio tvari prelazi iz tekućeg u plinovito stanje ograničenom brzinom dok prelazi barijeru između plina i tekućine, dok se volumen tekućine smanjuje. Površinska napetost tekućine u tvari djeluje na sve čvrste strukture s kojima tekućina može biti u kontaktu kada se to događa u heterogenoj smjesi. (14) Tekućina nema faznu promjenu u plin, već prolazi kroz superkritično područje, gdje gustoće tekuće i plinske faze postaju jednake na kritičnoj točki sušenja. U većini takvih procesa, aceton se prvo koristi za ispiranje sve vode, iskorištavajući potpunu mješljivost ova dva fluida. Zatim se aceton ispiru tekućim ugljikovim dioksidom pod visokim tlakom. Tekući CO₂ se zatim zagrijava dok njegova temperatura ne prijeđe kritičnu točku, nakon čega se tlak može postupno smanjivati, omogućujući izlazak plina i ostavljajući osušeni proizvod. Sušenje uzorka zrakom može uzrokovati ozbiljne deformacije i kolaps strukture, pri čemu je primarni uzrok takve štete učinak

površinske napetosti. Uzorak je izložen značajnim silama koje su prisutne na granici faza dok tekućina iz uzorka isparava. (22) Voda, najčešće korišteni medij uzorka, ima površinsku napetost koja je viša od zraka; aceton ima površinsku napetost koja je znatno niža. Zamjenom tekućine s nižom površinskom napetosti, šteta u procesu sušenja može se minimizirati. Kako bi se izbjegli štetni učinci površinske napetosti, ako je uzorak bio u tekućem stanju tijekom ovog procesa, prešao bi iz mokrog u suho bez dodirivanja površine. Ovaj proces se najčešće koristi u proizvodnji aerogela. (23)

5.7. Superkrično sušenje prskanjem

Superkrično sušenje prskanjem je metoda za stvaranje suhih prahova iz tekućih otopina ili suspenzija. Metoda uključuje raspršivanje otopine ili suspenzije u superkričnoj tekućini, koja zatim brzo isparava, što rezultira stvaranjem finih čestica. Ovaj pristup pruža prednosti poput precizne kontrole veličine čestica, poboljšane stabilnosti proizvoda i sposobnost obrade materijala osjetljivih na toplinu.

6. Superkrični fluidi za odvijanje procesa

U procesima pri superkričnim uvjetima primjenjuju se razni spojevi čije su kritične temperature i kritični tlakovi prikazani u tablici 1.

Tablica 1. Kritične temperature i kritični tlakovi određenih spojeva (24)

Spoj	Kritična temperatura (T_K) / K	Kritični tlak (p_K) / bar
Ugljikov dioksid (CO ₂)	304,12	73,74
Voda (H ₂ O)	647,14	220,64
Metanol (CH ₃ OH)	512,64	80,97
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	513,92	61,48
Aceton (C ₃ H ₆ O)	508,10	47,00

6.1. Ugljikov(IV) oksid (CO₂)

Superkrični CO₂ jedan je od najvažnijih komercijalnih i industrijskih superkričnih tekućina zbog njegove niske kritične temperature, netoksičnosti i stabilnosti pri temperaturama i tlakovima iznad kritične vrijednosti. Na laboratorijskoj razini superkrični CO₂ se koristi za (a)

ekstrakciju bioaktivnih tvari iz biljnih materijala (25,26) kako bi se izbjeglo korištenje organskih otapala i/ili visokih temperatura (10), (b) impregnaciju polimera bioaktivnim komponentama (27), (c) sušenje u superkritičnim uvjetima kako bi se uklonile tekućine iz gelova bez promjene u strukturi mokrog gela (28,29), (d) distribuciju lijeka u čvrste polimerne matrice (30,31), (e) poboljšanje svojstava slabo topljivih lijekova u vodi.(32,33)

Na industrijskoj razini superkritični CO₂ najviše se koristi u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji. Procesi uključuju odvajanje ekstrakta hmelja u pivskoj industriji i odvajanje kofeina iz čaja ili kave. Kofein dobiven iz dekofenizacije se zatim dalje koristi u kozmetičkoj industriji gdje se kofein koristi kao sastojak u kremama protiv celulita.(10)

6.2. Voda (H₂O)

Superkritična voda ima jedinstvena fizikalno kemijska svojstva i koristi se kao reakcijsko sredstvo i otapalo u mnogim područjima. Superkritična voda je lako dostupna, niska joj je cijena, netoksična te se lako može odvojiti od proizvoda. Koristi se u (a) oksidaciji organskih spojeva pomoću superkritične vode (34), (b) proizvodnji biogoriva (35), (c) depolimerizaciji pomoću superkritične vode. (36) Trenutno svojstva superkritične vode još uvijek su u fazi istraživanja, a mnogi aspekti su još uvijek nejasni. Primjena i razvijanje tehnologija uz pomoć superkritične vode zasigurno će se brzo i inovativnije razviti u budućnosti.

6.3. Metanol (CH₃OH)

Zbog jedinstvenih svojstava superkritični metanol je privukao veliku pažnju i široko je korišten u „zelenim“ kemijskim tehnologijama. Superkritični metanol se koristi i kao reakcijsko sredstvo i sami reaktant. Sudjeluje u (a) različitim organskim sintezama, kao što su esterifikacija, procesi stvaranja alkohola, alkilacija. Budući da u tim procesima superkritični metanol djeluje kao reaktant i otapalo, superkritični metanol ima vrlo visoku koncentraciju u reakcijskim sustavima, što značajno potiče brzinu reakcije i povećava konverziju reakcije, (b) proizvodnji biodizela, trenutna industrijska metoda proizvodnje biodizela je uglavnom kemijski katalizirana transesterifikacija, dok metoda proizvodnje biodizela korištenjem superkritičnog metanola ne zahtjeva katalizatore, nije potrebna predobrada sirovine i nema onečišćenja okoliša. (c) Transformacija biomase, sve veći broj istraživanja je usmjeren na korištenje biomase i njenih derivata kao alternativne sirovine za proizvodnju goriva i kemikalija. (d) Razgradnja polimera, superkritični metanol se pokazao vrlo korisnim u razgradnji plastika. Obrada plastike superkritičnim metanol bez korištenja katalizatora daje izvrsne rezultate, više od 90 % plastike se razgradi ovom metodom koja je ekološki prihvatljiva. (37)

6.4. Etanol (C₂H₅OH)

Superkritični etanol se kao i superkritični metanol koristi u (a) različitim organskim sintezama, (b) proizvodnji biodizela, (c) razgradnji biomase. Zatim, superkritični etanol se primjenjuje u procesima ekstrakcije od kojih je najznačajnija desulfurizacija ugljena, koja uključuje uklanjanje sumpora iz anorganskih i organskih spojeva.

Superkritični etanol se koristi u ekstrakciji vrijednih i značajnih tekućih i plinovitih tvari iz ugljena, kao što može biti i reaktant u kojem onda pretvara sami ugljen u tekuće ili plinovite produkte. (38) U sve ove primjene superkritični etanol se još koristi u superkritičnoj tekućinskoj kromatografiji i sušenju pri superkritičnim uvjetima (39)

6.5. Aceton (C₃H₆O)

Kao i navedeni superkritični metanol i etanol, superkritični aceton se također koristi u različitim organskim sintezama, razgradnji biomase. Također superkritični aceton odličan je za uklanjanje površinskih onečišćenja, razgradnju i reciklažu plastika ojačanih s karbonskim vlaknima. Superkritični aceton je puno bolji u razgradnji, to jest otapanju tvari s izrazito velikim molekulskim masama u usporedbi s otapanjem u drugim superkritičnim tekućinama kao što su superkritični metanol i etanol. Primjena superkritičnog također je važna u procesu sušenja pri superkritičnim uvjetima u pripravi aerogelova.

7. Sušenje pri superkritičnim uvjetima

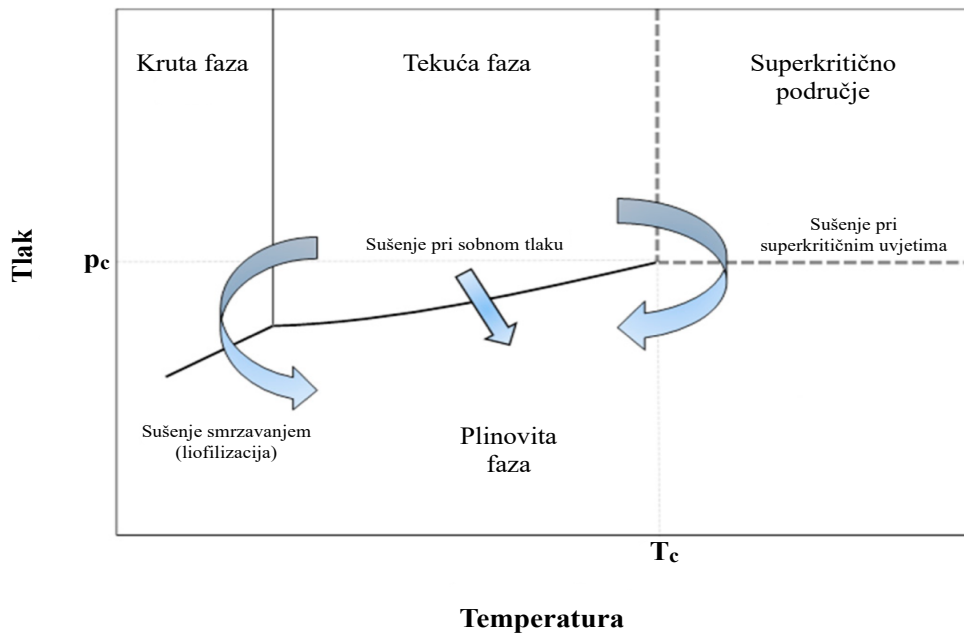
7.1. Metode sušenja gelova

Sušenje gela koji sadrži otapalo provodi se uklanjanjem međuprostornog otapala. Ovaj proces omogućava proizvodnju suhog materijala s visoko poroznom strukturom i niskom toplinskom vodljivošću. Zbog rizika od oštećenja čvrste strukture proizvoda, ove metode su izrazito kompleksne i složene. (40)

Postoje tri metode koje se koriste prilikom sušenja gelova:

- sušenje pri sobnom (atmosferskom) tlaku
- sušenje smrzavanjem (liofilizacija)
- sušenje pri superkritičnim uvjetima

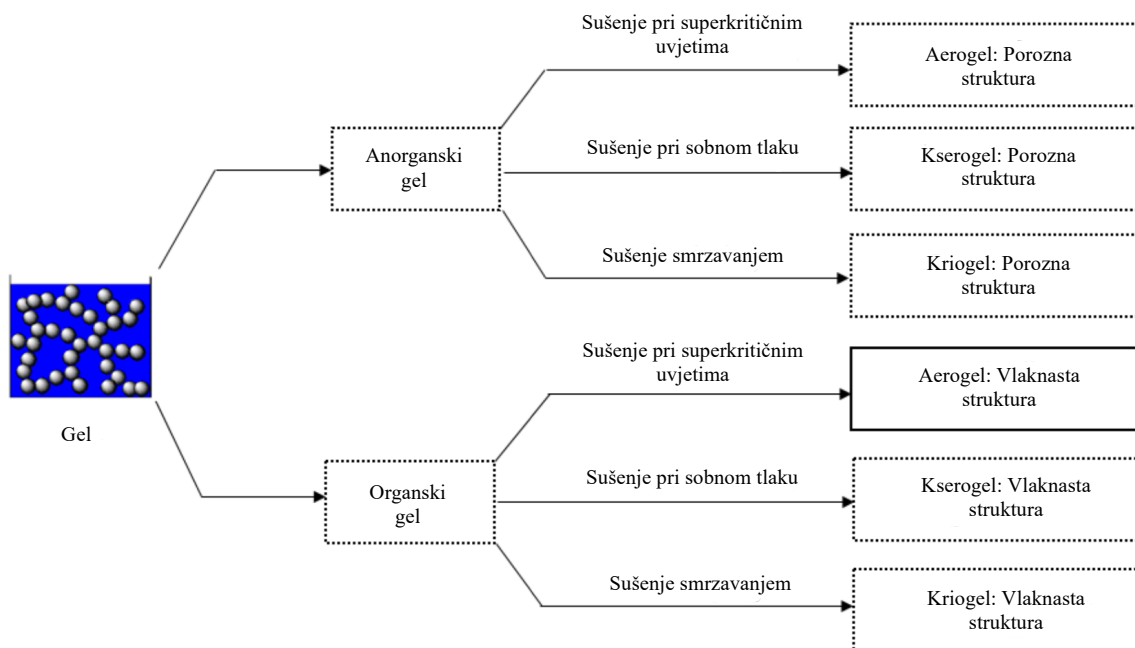
U slici 2. prikazane su fazne promjene različitih metoda sušenja.



Slika 2. Fazni dijagram koji prikazuje različite puteve sušenja (41)

Sušenje gela smrzanjem dovodi do kriogelova koji su obično napuknuti i pokazuju očigledna oštećenja u strukturi pora. (42) Sušenje gela pri sobnom (atmosferskom) tlaku dovodi do materijala koji se naziva kserogel pri čemu dolazi do zatvaranja svih pora prisutnih u mokrom materijalu. (43) Sušenje gela pri superkričnim uvjetima se pokazala najefikasnijom metodom sušenja i materijal koji se dobije ovom metodom sušenja se naziva aerogel. (41)

Unutar slike 3. prikazani su načini dobivanja aerogela, kserogela i kriogela.



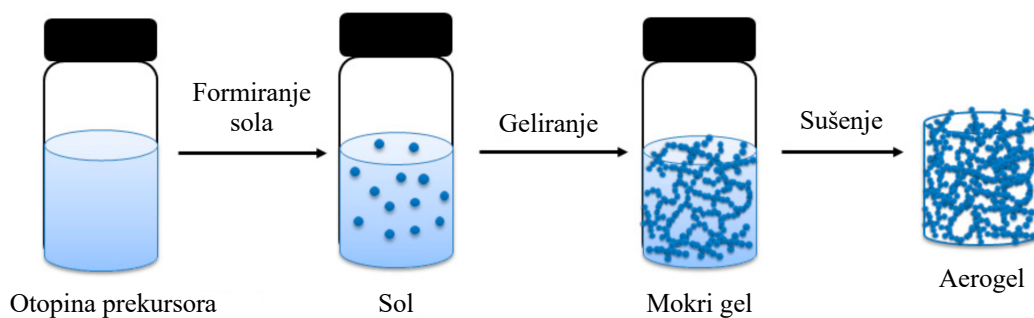
Slika 3. Metode sušenja gelova (41)

7.2. Aerogel

Aerogel je lagani čvrsti materijal dobiven iz gela u kojem je tekuća komponenta gela zamijenjena plinom. Aerogelovi imaju niske gustoće, veliku poroznost, velike površine i otvorene pore. (44). U početku aerogelovi su se koristili u industriji stakla za prozore, ali razvitak i primjena aerogelova se znatno proširila na druge industrije. Danas se aerogelovi primjenjuju u industriji lijekova, koriste se kao senzori, katalizatori, adsorbenti i izolatori.

7.3. Sinteza aerogela

Aerogel se općenito sintetizira putem sol-gel postupka koji je proces nastanka anorganske ili organske amorfne trodimenzionalne strukture (mreže). Proces uključuje korake formiranja koloidne otopine (sol) koja se sastoji od suspenzije vrlo malih čestica, zatim transformacije kapljevite koloidne faze u krutu (gelacija sola) čime se formira kontinuirana mreža (gel). Zadnji korak pri stvaranju aerogela je sušenje gdje dolazi do uklanjanja otapala, a gel se transformira u poroznu čvrstu fazu. (45)



Slika 4. Shema sol-gel metode za proizvodnju aerogela (46)

Uklanjanje tekućine koja ispunjava pore treba se napraviti uz očuvanje volumena pora i strukture mreže, čime se očuvaju željene osobine aerogela, što je ključni korak u proizvodnji aerogel. Cijeli put sinteze aerogela slikovno je prikazan u slici 4.

7.4. Obrada gela prije sušenja pri superkritičnim uvjetima

Na kraju procesa geliranja, gel se sastoji od čvrste mreže u otopini. Obzirom da se u sušenju pri superkritičnim uvjetima na laboratorijskoj skali najviše koristi CO_2 , a voda ima ograničenu topljivost u superkritičnom CO_2 i ne može se učinkovito ekstrahirati, voda se zamjenjuje otapalom koje ima veliku topljivost u superkritičnom CO_2 . Otapalo koje zamjenjuje vodu u porama gela odabire se uzimajući u obzir njegovu dostupnost, toksičnost, tlak para i zapaljivost, što je vrlo važno kod rukovanja. (47) Otapala koja se često koriste u tu svrhu su metanol, etanol i aceton zbog svojih niskih kritičnih temperatura u smjesi s CO_2 . Pri 313,15 K, kritični tlakovi smjesa CO_2 -metanol, CO_2 -etanol, CO_2 -aceton iznose redom oko 8,2, 8,0, 7,5 MPa. (48,49) Među ovim otapalima, aceton je izrazito zapaljiv. Zbog svoje niske točke zapaljenja od $-20\text{ }^\circ\text{C}$, čak i pri niskim udjelima u zraku, podložan je eksplozijama ili zapaljenju. Treba uzeti u obzir i tlakove para takvih otapala, jer kako otapalo isparava, njegova para se emitira u okoliš, što predstavlja probleme i opasnosti. Etanol se obično preferira zbog svog nižeg tlaka para, dok se metanol smatra toksičnim, što je posebno važno za primjene u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Štoviše, problem sa skupljanjem gelova s etanolom tijekom zamjene otapala može se prevladati postupnom zamjenom otapala umjesto uranjanja gela izravno u čisti etanol. (47) Stoga, etanol je najprikladniji izbor otapala, posebno kada se radi s organskim gelovima u primjenama povezanim sa zdravljem.

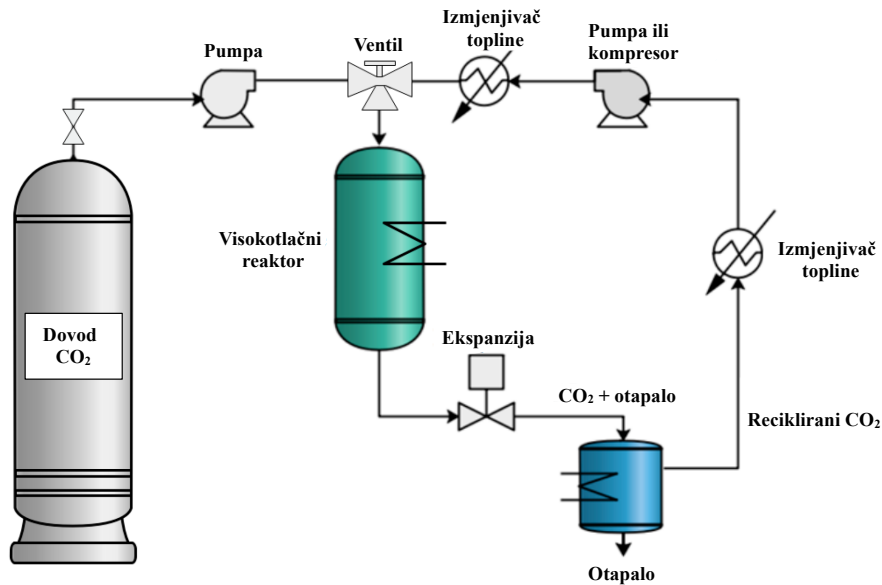
7.5. Procesi sušenja pri superkritičnim uvjetima

Sušenje pri superkritičnim uvjetima može se podijeliti u dvije vrste ovisno o načinu kontakta superkritične kapljevine i gela:

- Kontinuirano ili dinamičko sušenje pri superkritičnim uvjetima
- Šražno ili statičko sušenje pri superkritičnim uvjetima

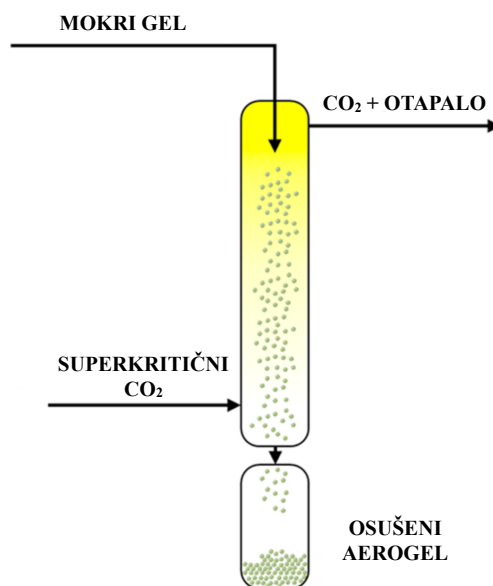
Sušenje pri superkritičnim uvjetima obično se provodi šražno, čiji je dijagram toka prikazan u slici 5.. U principu, ovaj proces je sličan superkritičnoj ekstrakciji vrijednih proizvoda iz čiste tvari (npr. prirodnih ulja i ekstrakcije aroma). Međutim, u procesima superkritične ekstrakcije, ekstrakt je željeni proizvod i ekstrakcija se može zaustaviti kada se postignu neprofitabilne stope ekstrakcije. Nasuprot tome, kod sušenja pri superkritičnim uvjetima, svojstva aerogela su presudna: aerogel mora biti gotovo potpuno oslobođen otapala na kraju procesa sušenja i proces se ne može zaustaviti prije tog trenutka. Preciznije, prinos ekstrakcije iz pora gela mora biti oko 98–99 % kako bi se izbjeglo urušavanje pora, koje nastaje prelaskom u dvofazno područje tijekom dekompresije. (50) Sami proces šražnog procesa sušenja započinje tako da se gel stavlja unutar visokotlačnog reaktora s viškom otapala koja je općenito tekućina unutar samih pora u gelu i zatim se reaktor zatvara. Reaktor se zatim zagrijava na temperaturu ekstrakcije koja je općenito nešto iznad kritične temperature CO₂. Alternativno reaktor se prethodno zagrijava prije stavljanja gela kako bi se skratilo vrijeme za postizanje toplinske ravnoteže i spriječilo prekomjerno isparavanje. Reaktorski prostor se zatim dovodi do tlaka ekstrakcije, koji je viši od kritičnog tlaka smjese otapala i CO₂. Uslijed uspostavljanja tlaka ekstrakcije stvara se superkritični CO₂ koji kontinuirano prolazi preko gela, ekstrahirajući tekućinu iz pora gela. Na izlazu iz reaktora tlak smjese superkritičnog CO₂ i otapala se snižava što dovodi do dvije faze: parne faze bogate CO₂ i tekuće faze bogate otapalom. Faza bogata otapalom se skuplja, a parna faza bogata CO₂ se reciklira natrag u reaktor pomoću pumpe ili kompresora. Ekstrakcija se nastavlja sve dok otapalo u porama gela nije potpuno uklonjeno. Zatim se u cijelom sustavu polako snižava tlak kako bi se spriječilo formiranje područja para-kapljevine. Na kraju, dobiveni aerogel se vadi iz reaktora nakon što se tlak snizi na jednu atmosferu.

Sastav izlazne smjese iz reaktora mijenja se ovisno o vremenu. Općenito, na početku se opaža velika brzina sušenja, a brzina opada kako vrijeme prolazi. Vrijeme sušenja može se smatrati vremenom u kojem je određeni postotak otapala uklonjeno iz pora gela. To vrijeme ovisi o načinu primjene aerogela. U nekim slučajevima, poput proizvodnje pokrivača na bazi silika aerogela, preostalo otapalo se uklanja zagrijavanjem više temperature.



Slika 5. Dijagram toka šaržnog sušenja sa superkritičnim CO₂ (46)

Prethodno navedeni kontinuirani proces sušenja pri superkritičnim uvjetima, prikazan u slici 6., ima određenih problema. Jedna od njih je velika potrošnja same tvari koja se koristi kao superkritična tekućina. Obzirom da je ovo većinom istostrujni proces sušenja, to povećava potrošnju superkritične tekućine po kilogramu ekstrahiranog otapala. Još jedan od problema je stvaranje aglomeracije kolača na otvoru ventila iz kojeg izlazi osušeni aerogel. Kolač i aglomeracija može uzrokovati poteškoće izlaska osušenog aerogela, može utjecati na dekompresiju, te povećanjem troška uvođenjem dodatnih procesa potrebnih za razbijanje aglomerata kako bi aerogel prolazio.



Slika 6. Shema kontinuiranog sušenja sa CO₂ (50)

Proces se odvija tako da se superkritični CO₂ pod radnim uvjetima uvodi na dno kolone za sušenje te teče odozdo prema gore kroz kolonu. Čestice gela koje treba osušiti dovode se na vrhu kolone i talože se gravitacijom suprotno od smjera superkritičnog CO₂. Superkritični CO₂ ekstrahira otapalo iz čestica i izlaze zajedno kao smjesa na vrhu kolone, dok se osušene čestice aerogela nakupljaju (u sabirnoj posudi) na dnu kolone. (50)

8. Kinetika sušenja pri superkritičnim uvjetima

Kinetika sušenja gelova pri superkritičnim uvjetima važna je za:

- Skaliranje sušenja s laboratorijske na pilot i industrijsku razinu
- Procjenu ekonomskih aspekata proizvodnje aerogela na industrijskoj razini
- Ubrzavanje istraživanja aerogela u laboratoriju skraćivanjem vremena sušenja
- Pružanje informacija o svojstvima pora aerogela, kao što su poroznost, volumen pora i tortuoznost
- Poboljšanje modela prijenosa tvari za aerogele, što može biti korisno za impregniranje aerogela raznim kemikalijama i za zamjenu otapala
- Pružanje informacija o prirodi kapilarnih sila u aerogelima
- Poboljšanje razumijevanja konvektivnog prijenosa tvari u superkritičnim tekućinama i omogućavanje razvoja korelacija za koeficijente konvektivnog prijenosa tvari za superkritične tekućine
- Poboljšanje razumijevanja aksijalne disperzije u pakiranim slojevima u superkričnoj tekućini
- Pružanje informacija o učinkovitim difuzijama u aerogelovima

8.1. Eksperimentalno istraživanje kinetike sušenja pri superkritičnim uvjetima

Eksperimentalne metode koje se koriste znatno se razlikuju se od laboratorija do laboratorija. Visokotlačni CO₂ se iz spremnika pušta u reaktor te se nakon određenog vremena ispušta određena količina CO₂ iz reaktora. Reaktor se zatim puni svježim CO₂ i ciklus se ponavlja sve dok gel nije suh. U literaturi postoje studije u kojima se sušenje jednog uzorka provodilo gotovo jedan tjedan. (51,52) Eksperimentalne varijable poput temperature, tlaka i protoka često se postavljaju proizvoljno. Brzina dekompresije koja može uzrokovati skupljanje ili pucanje uzorka također se ostavlja proizvoljno i u mnogim slučajima je nepoznata. Ovi faktori značajno

utječu na brzinu i učinkovitost istraživačkih projekata vezanih uz aerogelove, kao i na kvalitetu proizvedenih aerogelova. Sljedeći elementi prisutni su u tipičnoj laboratorijskoj aparaturi za istraživanje kinetike sušenja gelova pri superkričnim uvjetima:

- Sustav za dovod CO₂ koji se sastoji od spremnika CO₂ i visokotlačne pumpe za dovod CO₂
- Visokotlačni reaktor sa sensorima za temperaturu i tlak u koju se stavlja gel na sušenje, ventil za otvaranje/zatvaranje protoka CO₂ u reaktor
- Regulator diferencijalnog tlaka ili igličasti ventil
- Mjerače protoka za mjerenje protoka ulaznih ili izlaznih tokova
- Sustav za određivanje sastav izlaznog toka iz reaktora kao funkciju vremena

Istraživači su probali koristiti različite tipove pumpa, kao što su HPLC pumpa (53), membranska pumpa (54,55), klipna pumpa pokretana dušikom (56), pneumatska pumpa pokretana zrakom (57,58), špric pumpu (59), recirkulacijsku zupčastu pumpu (60). Ključna komponenta ove aparature je visokotlačni reaktor u kojoj se provodi ekstrakcija otapala iz pora. Veličina i geometrija reaktora određuje se s obzirom na dimenzija mokrog gela koji se suši. Geometrija reaktora može biti pravokutna ili cilindrična, a volumen reaktora od nekoliko milimetara do nekoliko litara, ovisno o količini gela.

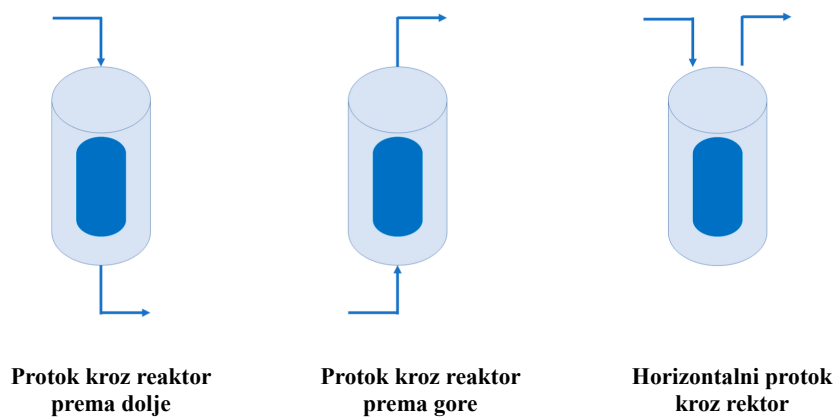
Treba se obratiti pažnja na nekoliko važnih aspekata kako bi se osiguralo pravilo i učinkovito sušenje gela. Treba održavati dobar kontakt između superkričnog CO₂ i mokrog gela. Usmjeravanje superkričnog CO₂ treba izbjegavati. U slučaju sušenja monolitnog gela, geometrija posude treba osigurati ravnomjernu distribuciju superkričnog CO₂ preko cijele površine gela, te smanjiti mrtva područja unutar reaktora. Osim toga potrebno je poduzeti mjere kako bi se spriječilo bilo kakvo začepljenje u otvorima koje povezuju visokotlačni reaktor sa sensorima.

Kada se aparatura konfigurira da ispravno radi, dolazi korak gdje se reaktor napuni mokrim gelom. U većini studija, osim mokrog gela, u reaktor se dodaje i višak otapala. To je nužno kako bi se spriječio kontakt mokrog gela sa zrakom i isparavanje otapala, što može uzrokovati skupljanje gela i dovesti do nastanka pukotina. Međutim, točna količina viška otpala koja bi spriječila skupljanje nije u potpunosti definirana. Nakon što su mokri uzorci gela pravilno stavljeni u reaktor i prekriveni viškom otapala, izlazni ventil se otvara kako bi superkrični CO₂ mogao istjerati višak otapala iz reaktora. Još jedno važno razmatranje je smjer

protoka superkritičnog CO₂ unutar reaktora. Postoje tri različite konfiguracije protoka kroz reaktor:

- Protok kroz reaktor prema dolje
- Protok kroz reaktor prema gore
- Horizontalni protok kroz reaktor

Slika 7. prikazuje tri različite konfiguracije protoka korištena u eksperimentima sušenja pri superkritičnim uvjetima. Smjerovi strelica prikazuju ulaz čistog CO₂ i izlaz izlazne struje koja se sastoji od CO₂ i otapala, dok tamni cilindar predstavlja gel smješten unutar reaktora.



Slika 7. Različiti sustavi protoka korišteni u eksperimentima sušenja pri superkritičnim uvjetima (46)

Prema literaturi najbolja konfiguracija protoka u eksperimentima sušenja pri superkritičnim uvjetima je protok kroz reaktor prema dolje. Glavni razlog je taj što je gustoća otapala (u većini slučajeva etanol) veća od gustoće CO₂ pri tipičnim temperaturama i tlakovima koji se koriste u sušenju pri superkritičnim uvjetima. Stoga, poteškoće u guranju otapala veće gustoće u smjeru prema gore produžuje vrijeme sušenja zbog vjerojatne pojave povratnog miješanja. Ovo bi također uzrokovalo probleme u mjerenju i razumijevanju koncentracija nastale smjese otapala i CO₂. Isti problemi prisutni su kod horizontalnog protoka kroz reaktor. Međutim u slučaju protoka kroz reaktor prema dolje, otapalo se može izgurati iz reaktora gotovo odmah nakon punjenja reaktora visokotlačnim CO₂, bez izazivanja povratnog miješanja otapala. (46)

Posljednji element laboratorijske aparature za sušenje pri superkritičnim uvjetima je analitički uređaj za određivanje sastava izlaznog toka. Izbor analitičke metode ovisi o mnogim faktorima. Na primjer, sušenje velikih monolitnih gelova zahtjeva nekoliko sati. Međutim, sušenje mikročestica ili kuglica obično se može provesti za manje od sat vremena i zahtjeva

moćnost brzog određivanja sastava izlaznog toka. U oba slućaja, ispitivanja bi trebala biti ponovljiva, bilanca tvari bi trebala biti u granicama prihvatljive toćnosti.

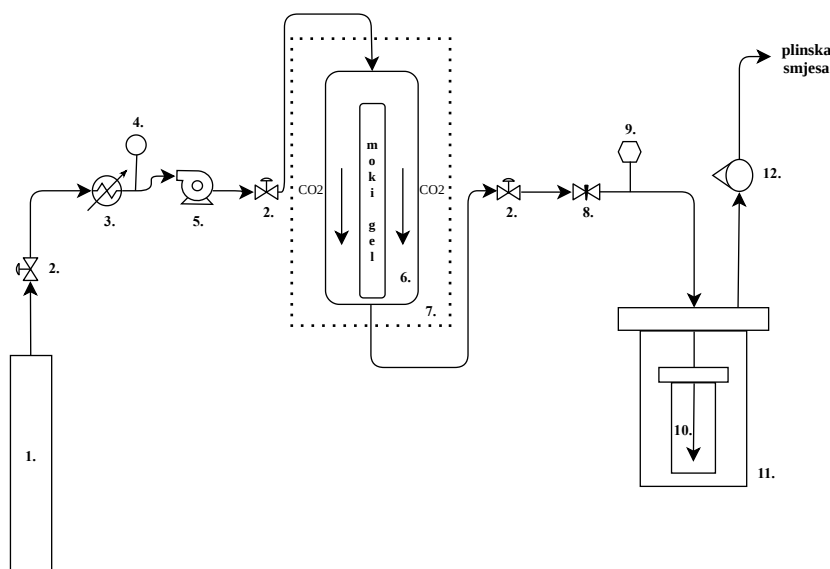
8.2. Metode za određivanje koncentracije otapala u CO₂

Metode koje se koriste za određivanje koncentracije otapala u superkrićnom CO₂ mogu se podijeliti u tri kategorije:

- Kromatografija
- Gravimetrijsko određivanje
- In situ spektrometrija

Budući je većina istraživanja provedena na silikagel/otapalo, izraz otapalo se koristi za etanol, osim ako nije drugaćije navedeno. Plinska kromatografija korićtena je u nekim studijima o kinetici sušenja pri superkrićnim uvjetima. Wawrzyniak i suradnici koristili su regulator diferencijalnog tlaka nakon ekstrakcije za ekspanziju izlaznog toka na atmosferski tlak. (53,61) Taj izlazni tok je zatim prolazio kroz uređaj za plinsku kromatografiju, gdje se uzorak izlaznog toka analizirao svake tri minute. Masmoudi i suradnici koristili su slićan sustav za određivanje koncentracije izopropil alkohola kao otapalo (62). Ovaj sustav ukljućivao je posebnu kapilaru kroz koju se uzorak smjese izopropil alkohola i CO₂ u blizini gela izvlaćio svaku jednu i pol minutu i ubrizgavao u mikro plinski kromatograf. Poćetna faza sušenja, u kojoj se obićno opaća brzo smanjenje kolićine otapala unutar pora gela, ne moće se dobro pratiti budući da uzorkovanje i analiza pomoću plinske kromatografije obićno traju nekoliko minuta. Međutim, moguće je koristiti više ventila za uzorkovanje kako bi se uzorci uzeli u pravo vrijeme i analizirali kasnije. (46) Griffin i suradnici mjerili su protok izlaznog toka koristeći Coriolisovo mjerilo protoka i povezali niz grijanih ventila za dekompresiju, snižavajući tlak gotovo do sobne vrijednosti. (56) Zatim je izlazni tok usmjeren prema trosmjernom ventilu gdje se tekući etanol mogao ispućtati i sakupljati u ćaši koja je bila postavljena na digitalnu vagu koja je kontinuirano biljećila tećinu etanola. Plinovita smjesa koja je prolazila kroz trosmjerni ventil usmjeren je prema detektoru ugljikovodika koji se temelji na infracrvenoj apsorciji, pomoću kojeg je mjerena koncentracija etanola. Budući da je korićteno pet ventila za dekompresiju, kontrola izlaznog toka postala je otećzana, osobito u poćetnom razdoblju sušenja. To je dovelo do odstupanja u izmjerenim uzorcima i potećškoće u odrćzavanju bilance tvari s malim postupkom odstupanja.

Veliki broj istraživača koristiti sustav hlađenja za hvatanje otapala s gotovo stopostotnom učinkovitošću.(54,58,63,64) Kupelj sa suhim ledom korištena je u nekoliko studija kao sredstvo za hlađenje, smanjujući temperaturu kapljevite faze do $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. (58,63,64) Igličasti ventil obično je postavljen prije hladne kupke, omogućujući podešavanje protoka plinovite faze i dekompresije izlaznog toka. Protok plinovite smjese kontroliran je rotametrom, a koncentracija otapala u plinovitoj smjesi mjerena je pomoću alkoholometra u nekoliko studija. (57,58) Osim toga, tekuća faza bogata etanolom sakuplja se u staklenim bočicama unutar određenih vremenskih intervala i vagana. Bočice se u određenim vremenskim intervalima, ovisno o ukupnom trajanju eksperimenta sušenja. Izračuni pokazuju da upotreba kupelji sa suhim ledom hvata gotovo sav etanol u izlaznom toku, što omogućava ispravne bilance tvari s malim postotkom odstupanja (58,63,64). Slika 8. pokazuje shematski prikaz laboratorijske aparature korištene u eksperimentu, gdje je bočica smještena u rashladnoj kupelji.



Slika 8. Shematski prikaz procesa sušenja s rashladnom kupelji (63) (1. spremnik CO₂, 2. ventil, 3. rashladnik, 4. pretvornik tlaka, 5. pumpa, 6.ekstrakcijska komora, 7. komora za grijanje, 8. igličasti ventil, 9. termopar, 10. bočica, 11. rashladna kupelj, 12. rotametar)

8.3. Mehanizam prijenosa tvari u sušenju pri superkritičnim uvjetima

Kada se gel unutar reaktora izloži protoku superkritičnog CO₂ dolazi do konvektivnog prijenosa CO₂ iz protoka superkritičnog CO₂ na površinu mokrog gela.(56,65,66) Koncentracijski gradijent otapala u porama između površine gela i vanjskog protoka superkritičnog CO₂ je visok, što izaziva visoki konvektivni maseni fluks otapala unutar pora koji izlazi na površinu gela i miješa se s superkritičnom tekućinom. CO₂ difundira unutar pora prema središtu gela,

dok otapalo difundira iz pora prema površini gela. Otapalo iz pora odvodi se konvektivnim prijenosom tvari zajedno s superkričnom tekućinom. Kako sušenje napreduje, koncentracijski gradijent se s vremenom smanjuje, što rezultira smanjenjem konvektivnog prijenosa tvari tekućine iz pora s površine u superkričnu tekućinu i posljedično smanjenje stope njezina izvlačenja iz pora. Koncentracija otapalo unutar pora s vremenom opada, dok se koncentracija CO₂ u porama povećava i na kraju gotovo svo otapalo u porama biva zamijenjena superkričnim CO₂. (46)

8.4. Difuzija

Difuzija u aerogelima odvija se kroz složenu mrežu međusobno povezanih pora. (51,61,67) Maseni fluks otapala u porama, N_a , tijekom difuzije kroz aerogel obično se opisuje modificiranim Fickovim zakonom. (68)

$$N_a = -D_e \frac{\delta C_a}{\delta x} + x_a (N_a + N_b) \quad (1)$$

Gdje je D_e djelotvorni koeficijent difuzije, x_a molni udio otapala, $\delta C_a / \delta x$ koncentracijski gradijent. D_e je po iznosu manji od koeficijenta difuzije smjese otapala u porama i CO₂ (D_{12}) radi poroznosti gela (ε) i zakrivljenosti pora (τ) koja se obično izražava kao (62,68)

$$D_e = \frac{(D_{12})\varepsilon}{\tau} \quad (2)$$

Koeficijent difuzije jako ovisi o strukturnim svojstvima aerogela. Ponekad se može korigirati izrazom (λ / d_p), gdje je λ omjer veličine molekule, a d_p promjer pore. (67,68)

Mehanizmi difuzije koji se događati u porama gela mogu biti molekularna difuzija (D_{12}) ili Knudsenova difuzija (D_K), gdje se molekularna događa u velikim porama, a Knudsenova u malim porama. Ukupni koeficijent difuzije (D_t) u dvokomponentnoj smjesi u gelu uzimajući u obzir D_{12} i D_K izračunava se kao (69)

$$\frac{1}{D_t} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{12}} \quad (3)$$

$$D_K = 9700r_p \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (cm^2/s) \quad (4)$$

Gdje je r_p radijus pore; T je temperatura, u Kelvinima; M molekularna masa plina, g/mol. Poroznost (ε) gela također je važna i određuje se različitim metodama kao što su apsorpcijska metoda plinom, porozimetrija živom i raspršivanje svjetlosti (51,58,70) Zakrivljenost pora (τ) obično se koristi za karakterizaciju kanala između pora koji nisu ravni. To je broj koji pokazuje koliko će difuzija biti usporena u poroznoj mreži radi zakrivljenosti kanala. (71,72,73)

Zakrivljenost se obično uzima kao recipročna vrijednost poroznosti, ali potrebne su metode za određivanje zakrivljenosti pora unutar gela. (74) Pokazalo se da je zakrivljenost reda veličine 1 do 3 za visokoporozne gelove. (51) Binarni koeficijent difuzije ovisi o molnom udjelu CO₂. (71,46) Sami koeficijent tekućine u porama i CO₂ može se predvidjeti pomoću empirijske korelacije dane jednadžbom 5. koju su predložili Vignes i suradnici za koncentrirane tekuće smjese gdje je D_{12}^{∞} binarni koeficijent difuzije CO₂ u tekućini u porama pri beskonačnom razrjeđenju, a D_{21}^{∞} je binarni koeficijent difuzije tekućine u porama u superkritičnom CO₂ pri beskonačnom razrjeđenju, x_1 je molni udio CO₂ i α je termodinamički korekcijski faktor s pretpostavkom da iznosi 1 na temelju aproksimacije idealne otopine. (75)

$$D_{12} = (D_{12}^{\infty})^{x_2} (D_{21}^{\infty})^{x_1} \alpha \quad (5)$$

Budući su pore mokrog gela ispunjene organskim otapalima, potrebni su njihovi binarni koeficijenti difuzije u superkritičnom CO₂ pri beskonačnom razrjeđenju za korištenje jednadžbe (5). Mnoge studije o mjerenju koeficijenta difuzije pri beskonačnom razrjeđenju za binarne smjese organskih otapala i CO₂ objavljene su u literaturama, a većina njih je koristila Taylorovu metodu disperzije. (76,77) U ovoj metodi mjerenja, mala količina iste tekućine koja se nalazi u porama gela ubrizgava se u cilindrični difuzijski stupac kroz koji superkritični CO₂ protječe u potpuno laminarnom toku. Na izlazu iz kolone nalazi se senzor koji očitava koncentracije po funkciji vremena. Takvo mjerenje nam omogućuje određivanje koeficijenta difuzije. (46) Također binarni koeficijenti difuzije organskih otapala u superkritičnom CO₂ pri beskonačnom razrjeđenju mogu se procijeniti pomoću nekoliko empirijskih korelacija. U literaturama postoji veliki broj studija za predviđanje binarnih koeficijenta difuzije spojeva u superkritičnim tekućinama, te su razvijene korelacije za različite smjese. (78,79,80,81)

8.5. Konvekcijski prijenos tvari

Fluks tvari otapala u porama s površine gela u protoku superkritičnog CO₂ i fluks tvari otpala u porama uzrokovana konvekcijom u samom protoku, opisani su u jednadžbi 6. i 7..

$$N_{a,s} = k_x(C_s - C_v) \quad (6)$$

$$N_{a,z} = C_v v_z \quad (7)$$

gdje je $N_{a,s}$ konvektivni fluks tvari otapala u porama s površine gela u protok superkritičnog CO₂, dok je $N_{a,z}$ konvektivni fluks tvari otpala u porama unutar samog protoka, k_x je koeficijent prijenosa tvari, C_s je koncentracija otapala u porama na površini gela, C_v je prosječna koncentracija otapala u porama unutar protoka, v_z je brzina superkritičnog CO₂. Koeficijent

prijenosa tvari mogu se izražavati pomoću Sherwoodovog broj (Sh), Schmidtovog broja (Sc) i Reynoldsovog broja (Re), koristeći opći oblik jednačbe (82)

$$Sh = cRe^a Sc^b \quad (8)$$

Važno je napomenuti da ne postoje objavljene korelacije za predviđanje ukupnog koeficijenta prijenosa tvari za ekstrakciju tekućine iz poroznog materijala pri superkritičnim uvjetima. Među različitim korelacijama u literaturama, nekoliko korelacija Sherwoodovog broja mogao bi se primjenjivati u sušenju pri superkritičnim uvjetima. Wakao i Kaguei predložili su korelaciju za prijenos tvari u prisilnoj konvekciji između gusto pakiranih čestica i fluida. Korelacija se također smatra prikladnom za procjenu prijenosa tvari sa superkritičnim tekućinom. (83)

8.6. Izlijevanje uslijed povećanja volumena

Još jedan važan fenomen za koji se smatra da je prisutan uz difuziju i konvekciju tijekom procesa sušenja je izlijevanje uslijed povećanja volumena. Kada se mokri gel podvrgne protoku superkritičnog CO_2 , CO_2 počinje difundirati u pore gela i počinje se otapati u otapalu unutar pora povećavajući ukupni volumen unutar pora. Ovo povećanje može uzrokovati izlijevanje otapala iz pora u protok superkritičnog CO_2 .

Snaga otapanja organskih otapala za otapanje CO_2 raste s povećanjem tlaka, što dovodi do povećanja postotne promjene volumena. Relativno povećanje volumena unutar pora u prisutnosti CO_2 može se računati pomoću jednačbe 9.. (84,85)

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\rho_2(T, p_0)}{\rho_L(T, p, x_1)} \left(\frac{x_1 M_1}{1 - x_1 M_2} + 1 \right) - 1 \quad (9)$$

gdje je $\Delta V/V$ je relativno povećanje volumena, T je temperatura, p je tlak, p_0 je tlak okoline, ρ_L je gustoća smjese, ρ_2 je gustoća otapala, x_1 je molni udio otapala, M_1 je molekulska masa CO_2 , M_2 je molekulska masa otapala. Neki istraživači pokušali su uključiti transportni mehanizam putem izlijevanja otapala uslijed povećanja volumena u teorijski model sušenja sustava etanol/silikagel pri superkritičnim uvjetima (55,65). Molarni volumen smjese otapala i CO_2 i postotna promjena volumena računaju se pomoću Peng-Robinsonove jednačbe stanja uz korekciju tlaka u porama prema Kelvinovoj jednačbi. Međutim, u studijama nedostaje eksperimentalne potvrde za prisutnost fenomena izlijevanja (46)

8.7. Aksijalna disperzija

Aksijalna disperzija je fenomen gdje se koncentracija otapala u protoku superkritičnog CO_2 duž pravca mijenja radi difuzije u aksijalnom smjeru i neujednačenih profila brzina. U slučaju

sušenja pakiranih gel čestica pri superkritičnim uvjetima, aksijalnu disperziju otapala u protoku superkritičnog CO₂ također treba uzeti u obzir. Kriterij je predložio Han i suradnici na sljedeći način (86)

$$\frac{L}{d_p} \frac{1}{P_e} \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \geq 0,3 \quad (10)$$

gdje je L duljina pakiranja, d_p promjer čestice, P_e je Pecletov broj i ϵ_b udio praznina u pakiranju. Ako je ovaj kriterij zadovoljen, koeficijent aksijalne disperzije neće se mijenjati duž pakiranja. Aksijalna disperzija može se izbjeći osiguravanjem vrlo velikog Pecletovog broja, visoke međuprostorne brzine otapala, malog promjera čestica i dužih pakiranja. (87) Međutim, ovaj fenomen treba uzet u obzir korištenjem djelotvornog koeficijenta aksijalne disperzije ako gore navedeni uvjeti nisu zadovoljeni. Djelotvorni koeficijent aksijalne disperzije mogu se procijeniti korištenjem korelacija kao funkciju Reynoldsovih i Schmidtovih brojeva napravljenih za procese ekstrakcije pri superkritičnim uvjetima. (87)

8.8. Modeli za opisivanje kinetike sušenja pri superkritičnim uvjetima

Modeli razvijeni za razumijevanje kinetike sušenja pri superkritičnim uvjetima uglavnom se odnose na procese difuzije i prijenosa tvari uključene u uklanjanju otapala iz pora gela.

Neki od ključnih modela i pristupa uključuju:

- Modificirani Fickov zakon: Opisuje difuziju otapala iz gela u tok superkritične tekućine. Ovaj zakon se često modificira kako bi se uzela u obzir porozna struktura materijala i zakrivljenost pora, koji utječu na brzinu difuzije
- Korelacije Sherwoodovog broja: Koriste se za procjenu koeficijenta prijenosa tvari, ključne za razumijevanje načina na koji se otapalo kreće iz pora gela u tok superkritične tekućine. Iako su ove korelacije uspostavljene za tradicionalne procese sušenja, korelacije za sušenje pri superkritičnim uvjetima još nisu točno uspostavljene.
- Vignesova jednadžba: Primjenjuje se za predviđanje binarnih difuzijskih koeficijenata otapala u superkritičnim tekućinama, posebno pri beskonačnom razrjeđenju. Ova jednadžba je ključna za razumijevanje načina na koji molekule otapala iz pora difundira unutar superkritične tekućine tijekom procesa sušenja.
- Aksijalna disperzija i konvekcija: Neki modeli uključuju aksijalnu disperziju i konvekciju kako bi opisali kretanje otapala duž pravca u protoku superkritične

tekućine. Ovo je posebno važno u sustavima gdje postoji značajna varijacija brzine protoka i koncentracije duž sloja materijala.

Međutim, postoji značajan nedostatak modela koji uključuje sve mehanizme, osobito izlivanje uslijed povećanja volumena, što ostaje spekulativno radi nedostatka eksperimentalnih potvrda. Glavni izazovi u studiji kinetike sušenja pri superkritičnim uvjetima je varijabilnost, to jest neujednačenost eksperimentalne opreme koje posjeduju različiti laboratoriji, kao što su upotreba različitih pumpi, geometrije reaktora i konfiguracije protoka. Ove razlike mogu dovesti do nedosljednih rezultata, što otežava uspoređivanje studija ili univerzalno korištenje nalaza. Iako je postignut značajan napredak u razumijevanju kinetike sušenja pri superkritičnim uvjetima, nedostatak istraživanja o fenomenima poput aksijalne disperzije tijekom sušenja pri superkritičnim uvjetima, izlivanje uslijed povećanja volumena, utjecaja geometrije reaktora na učinkovitost sušenja, ističe potrebu za daljnjim istraživanjima. Buduće studije trebale bi težiti standardizaciji eksperimentalnih protokola i istraživanju nedovoljno istraženih područja kako bi se postigli dosljedni i ponovljivi rezultati.

Sami gel i geometrija reaktora imaju ključnu ulogu u tome da izvedene jednadžbe modela odražavaju proces sušenja unutar reaktora, uz jasno definirane rubne uvjete u sustavu. Iako je zahtjevno postaviti takve eksperimente sušenja, dvije studije uspješno su riješile ovaj problem primjenom cilindričnog gela oko kojeg teče superkritični fluid (56,63). Same jednadžbe modela koje opisuju proces sušenja cilindričnog gela i protoka superkritičnog CO₂ u cjevastom ekstrakcijskom reaktoru izvedene su na temelju bilance tvari preko diferencijalnih volumenskih elemenata u gelu i struji superkritičnog CO₂. Prijenos tvari u gelu i superkritičnom CO₂ prikazan je pomoću dviju povezanih parcijalnih diferencijalnih jednadžbi. U gelu, dvodimenzionalna difuzija otpala u porama, u aksijalnom i radijalnom smjeru, modelirana je na temelju drugog Fickovog zakona. Za protok oko gela razmatra se konvektivni prijenos tvari tekućine iz pora prema kontinuiranom protoku superkritičnog CO₂, kao i prijenos tvari konvekcijom duž aksijalnog smjera unutar cjevastog reaktora. Parcijalna diferencijalna jednadžba dobivena bilancom tvari preko diferencijalnih volumenskih elemenata cilindričnog gela dana je izrazom

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(R D_e \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) + \frac{1}{R} \left(D_e \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_e \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) = \frac{\partial C_a}{\partial t} \quad (11)$$

gdje je C_a koncentracija otapala u porama gela (kmol/m³); D_e je efektivni koeficijent difuzije (m²/s); R je radijus gela (m); t je vrijeme (s); z i r su smjerovi u kojima se odvija difuzija u gelu. Parcijalna diferencijalna jednadžba dobivena iz bilance tvari preko diferencijalnih volumenskih elemenata izvan gela u protoku dana je izrazom

$$\frac{2Rk_x(C_s - C_v)}{(R_v^2 - R^2)} - v_z \frac{\partial C_v}{\partial z} = \frac{\partial C_v}{\partial t} \quad (12)$$

gdje je k_x koeficijent vanjskog prijenosa tvari (m/s); R_v unutarnji radijus reaktora (m); v_z brzina protoka superkritičnog CO₂ (m/s). Lijeva strana jednadžbe 12. opisuje konvektivni prijenos tvari otapala iz pora. Prvi član prikazuje prijenos tvari između površine gela i protoka superkritičnog CO₂, dok drugi član predstavlja konvektivni prijenos tvari otapala iz pora u z-smjeru unutar reaktora. Desna strana jednadžbe prikazuje akumulaciju otapala iz pora u protoku oko gela. U jednadžbi 13., brzina strujanja v_z smatra se konstantnom i definira se sljedećim izrazom

$$v_z = \frac{Q}{A_c} \quad (13)$$

$$Q = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (14)$$

gdje je Q volumni protok superkritičnog CO₂ (m³/s); A_c je poprečni presjek između stijenke reaktora i površine gela (m²); \dot{m} je maseni protok superkritičnog CO₂ (kg/s); ρ je gustoća superkritičnog CO₂ (kg/m³). Maseni protok se smatra konstantom i budući da je promjena gustoće zanemariva, Q se pretpostavlja konstantnim u samom procesu. Kako su A_c i Q konstanta, brzina strujanja v_z također ostaje nepromjenjiva.

Početni uvjeti definirani su kao: $t = 0$ $C_a(r, z, 0) = C_i$ i $t = 0$ $C_v(z, 0) = 0$, a rubni uvjeti kao $t > 0$ $\frac{\partial C_a}{\partial r} = 0$ gdje je $r = 0$ i $t > 0$ $N_{a,z} = N_{a,s}$ gdje je $z = 0$.

Zatim $N_{a,z} = -D_e \frac{\partial C_a}{\partial z}$, $D_e \frac{\partial C_a}{\partial r} \Big|_{površina} = k_x(C_v|_{z=0} - C_s|_{z=0})$ gdje je $z = 0$,

$t > 0$ $\frac{\partial C_a}{\partial z} = 0$ gdje je $z = L$ i $t > 0$ $N_{a,r} = N_{a,s}$ gdje je $r_a = r$.

Vrijedi $N_{a,r} = -D_e \frac{\partial C_a}{\partial r}$, $D_e \frac{\partial C_a}{\partial r} \Big|_{površina} = k_x(C_v - C_s)$ gdje je $r_a = r$.

Gdje je C_i početna koncentracija otapala u porama, L je duljina gela, r_a je radijus gela, k_x je koeficijent prijenosa tvari, $N_{a,s}$ je konvektivni maseni fluks otapala u porama s površine gela u protok oko površine gela u smjeru z, $N_{a,z}$ je difuzijski fluks otapala u porama u smjeru r. Početni uvjeti navode da je koncentracija otapala u porama na početku jednaka i ravnomjerna kroz cijeli volumen gela, pri čemu je početna koncentracija označena kao C_i . U početnoj fazi procesa ($t=0$) protok superkritičnog CO₂ ne sadrži otapalo iz pora. Osim toga pretpostavlja se da je maseni fluks otapala u porama uslijed difuzije u središtu i na dnu gela jednak nuli. Maseni fluks otapala iz pora s površine gela prema protoku koji struji oko gela opisuje se konvektivnim prijenosom tvari. Konvektivni maseni fluks otapala iz pora s površine gela jednaka je

difuzijskom masenom fluksu otapala iz pora na granici između gela i protoka koji struji oko gela. Griffin i suradnici primijenili su sličan model u kojem su koristi difuznost koja varira ovisno o sastavu, ali bez uključivanja vanjskog koeficijenta prijenosa tvari. Međutim, u modelu su uzeli u obzir razvoja profila brzine. Za slučaj sfernih gel čestica u pakiranom sloju, mogu se formulirati odgovarajuće jednadžbe. Parcijalna diferencijalna jednadžba koja govori o prijenosu tvari otapala iz pora unutar sfernog gela prikazana je izrazom 15..

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(D_e \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) + \frac{2}{r} D_e \frac{\partial C_a}{\partial r} = \frac{\partial C_a}{\partial t} \quad (15)$$

Bilanca tvari otapala iz pora u protoku superkritičnog CO₂ pokazuje izraz 16..

$$-v_z \frac{\partial C_v}{\partial z} + \frac{3k(1 - \varepsilon_b)}{R \varepsilon_b} (C_s - C_v) = \frac{\partial C_v}{\partial t} \quad (16)$$

gdje je r radijalni smjer, R je radijus čestice, k je koeficijent prijenosa tvari, ε_b je faktor praznina u pakiranom sloju.

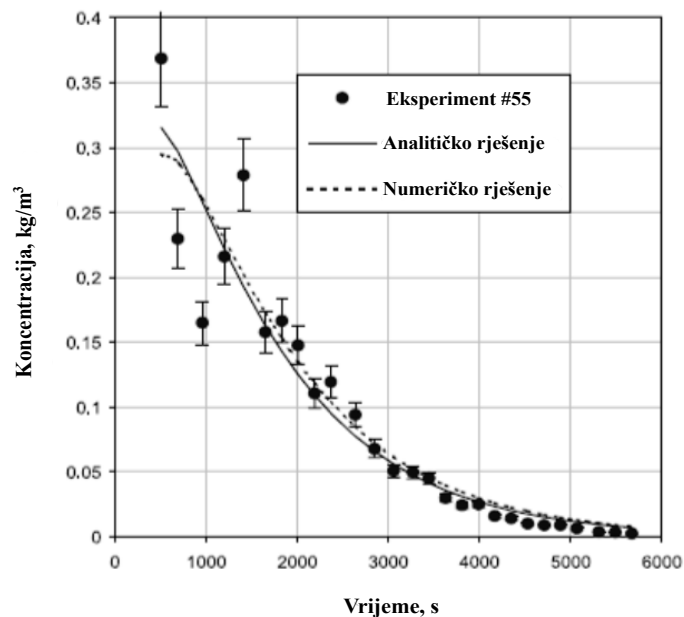
Početni uvjeti definirani su $t = 0$ $C_a(r, 0) = C_i$ za sve vrijednosti z i $t = 0$ $C_a(z, 0) = 0$ za sve vrijednosti z . Rubni uvjeti definirani su kao $t > 0$ $\frac{\partial C_a}{\partial r} = 0$ gdje je $r = 0$ i $t > 0$ $\frac{\partial C_v}{\partial z} = 0$ gdje je $z = 0$ i $z = L$. Vrijedi $t > 0$ $N_{a,r} = -D_e \frac{\partial C_a}{\partial r}$, $D_e \frac{\partial C_a}{\partial r} \Big|_{površina} = k(C_v - C_s)$ gdje je $r = R$ za sve vrijednosti z .

Temperatura i tlak značajni su parametri koji utječu na kinetiku sušenja pri superkritičnim uvjetima radi velikih promjena gustoće i viskoznosti uslijed manipuliranja tih parametara.

8.9. Istraživanja o kinetici sušenja pri superkritičnim uvjetima

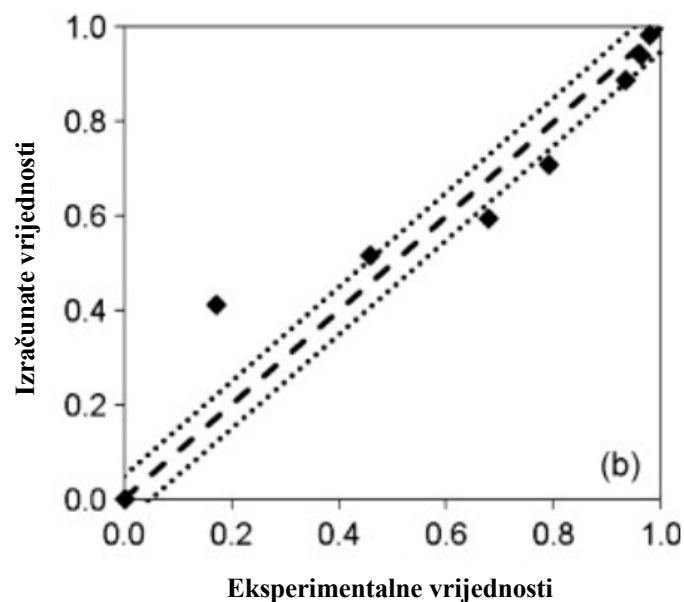
U literaturi postoji nekoliko studija o modeliranju sušenja alkogela pri superkritičnim uvjetima. Modeli su se vremenom razvili od jednodimenzionalnih modela prijenosa tvari s konstantnim koeficijentima difuzije do dvodimenzionalnih modela prijenosa tvari koji uključuje koeficijente difuzije ovisne o sastavu. U većini studija rezultati modela uspoređivani su s eksperimentalnim podacima radi potvrde valjanosti. S druge strane, neka istraživanja bila su usmjerena isključivo na matematičko modeliranje, dok su se druga bavila samo eksperimentalnim radom kako bi se bolje razumjela kinetika sušenja pri superkritičnim uvjetima. (46) Istraživanje Wawrzyniaka i suradnika uključivalo je ispitivanje matematičkog modeliranja sušenja pri superkritičnim

uvjetima, pri čemu je korišten model temeljen na rješenju Fickove jednadžbe u beskonačnom cilindru, uzimajući u obzir samo učinak difuzije (61) Jednadžbe su riješene analitički i numerički, što je i prikazano u slici 9.. Usporedba s eksperimentalnim rezultatima pokazala je da pretpostavka o nepostojanju koncentracije etanola izvan alkogela kod analitičkih rješenja dovodi do većih odstupanja nego kod numeričkih rješenja.



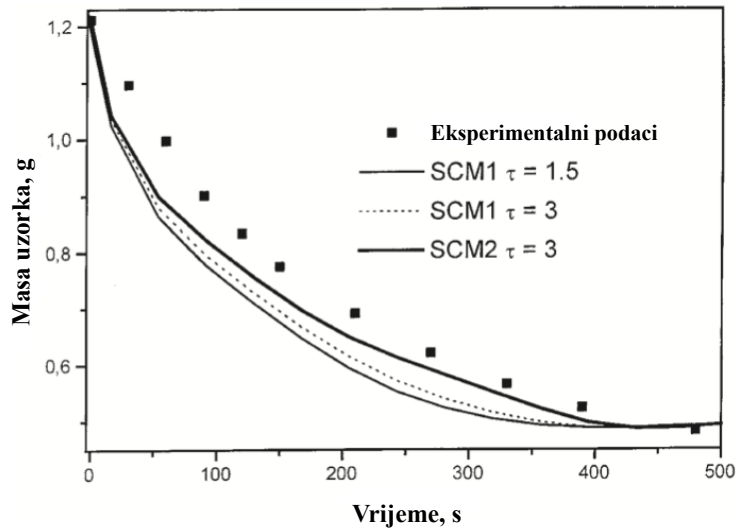
Slika 9. Usporedba eksperimentalnih podataka s rezultatima modela (analitička i numerička rješenja) (61)

Studija koja se također koristila analitičkim rješenjem za opis kinetike sušenja pri superkritičnim uvjetima provedena je od strane Masmoudija i suradnika. (62) Slične pretpostavke su korištene za dobivanje analitičkog rješenja Fickove jednadžbe za ravne površine, pri čemu je u obzir uzeto momentalno napuštanje otapala s površine gela. Razlike između modela i eksperimentalnih podataka pripisane su pretpostavkama poput pretpostavke o nepostojanju koncentracije etanola na površini gela, upotrebi konstantnog koeficijenta difuzije umjesto onog koji ovisi o sastavu, te upotrebi konstantne brzine protoka. U istraživanju Garcie-Gonzaleza i suradnika, količina etanola koja je uklonjena kao funkcija vremena izračunata je primjenom analitičkog rješenja modela temeljenog na drugom Fickovom zakonu, ali u cilindričnim koordinatama. (58) Pretpostavili su da je Fickov zakon difuzije jedini mehanizam prijenosa tvari za model uklanjanja etanola iz silikagel-alkogela. Posljedično, model nije ispravno predvidio početnu fazu sušenja, što je i prikazano na slici 10., gdje je konvektivni prijenos tvari također značajan.

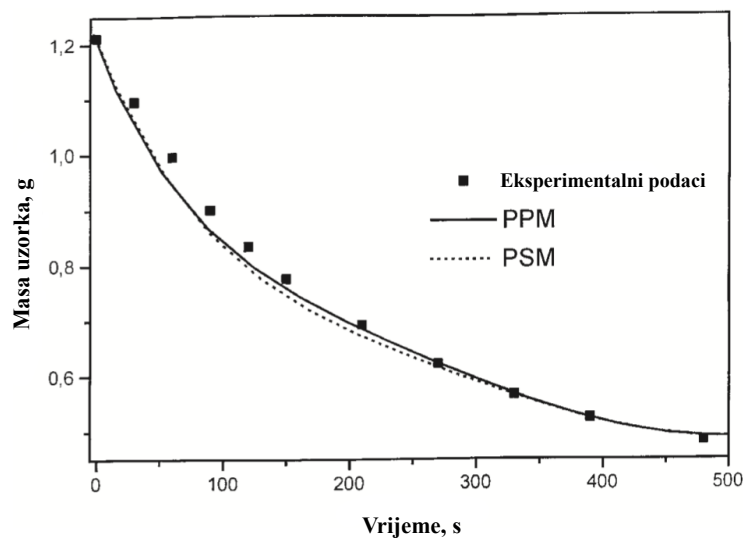


Slika 10. Normalizirani dijagram raspršenosti eksperimentalnih vrijednosti etanola ekstrahiranog sušenjem škrobnog gela pri superkritičnim uvjetima (58)

Primjer jednodimenzionalnog modela prijenosa tvari je studija Orlovića i suradnika o sušenju alumina/silikatnog alkogela čije su pore ispunjene 1-butanolom. (88) Model opisuje nestacionarnu jednodimenzionalnu difuziju otapala kroz pore gela. Sušenje alkogela je također praćeno eksperimentalno praćeno, mjerenjem promjene mase vlažnog gela tijekom vremena. Analizirano je četiri različita modela: dva modela skupljajuće jezgre, model paralelnih pora i model pora u seriji. U prvom modelu skupljajuće jezgre zanemarena je Knudsenova difuzija, te je korištena prosječna ukupna difuzija. Dok je u drugom modelu skupljajuće jezgre uključena Knudsenova difuzija. Upotrebom jedne vrijednosti difuzije za cijeli uzorak gela u tim modelima nije precizno predviđeno ponašanje tijekom sušenja. Pored toga, model paralelnih pora i model pora u seriji, razvijeni na temelju mjerenja poroznosti gela, primijenjeni su različiti koeficijenti difuzije za različite veličine pora. Ovi su modeli, radi toga, pružili bolje usklađivanje s eksperimentalnim podacima, što je i prikazano u slikama 11. i 12..



Slika 11. Usporedba rezultata modela i eksperimentalnih podataka korištenjem modela SCM1 i SCM2 (88) (SCM: model skupljajuće jezgre)

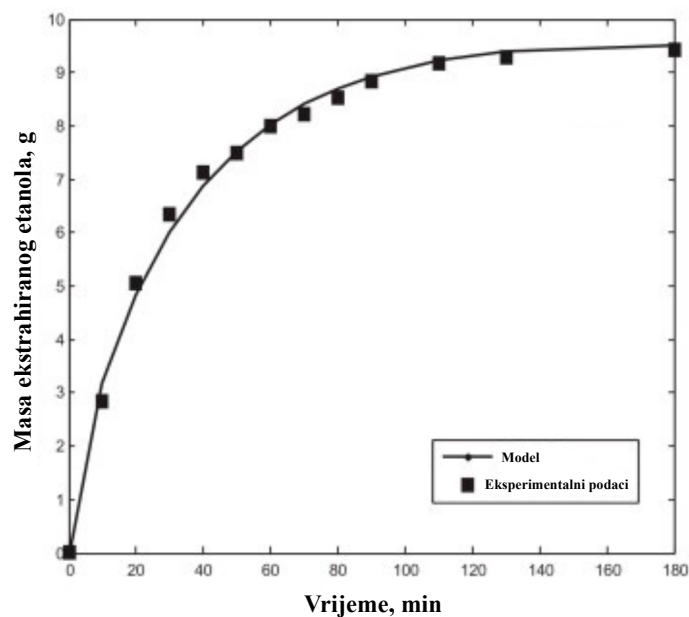


Slika 12. Usporedba rezultata modela i eksperimentalnih podataka korištenjem modela PPM i PSM (88) (PPM: model paralelnih pora; PSM: model pora u seriji)

Kako bi prijenos tvari u sušenju pri superkritičnim uvjetima bio dosljedniji, predloženi su i dvodimenzionalni modeli prijenosa tvari. Griffin i suradnici predložili su model koji se temelji isključivo na prijenosu tvari difuzijom, a uključuje efektivnu difuznost koja ovisi o sastavu. (56) U ovom modelu razmatran je gel s prstenastom geometrije i laminarnim protokom superkritičnog CO₂. Prijenos tvari temeljen je na molekularnoj difuziji.

Primjena koeficijenta difuzije koji ovisi o sastavu, umjesto konstantnog koeficijenta difuzije, rezultirala je boljim usklađivanjem modela s eksperimentalnim podacima.

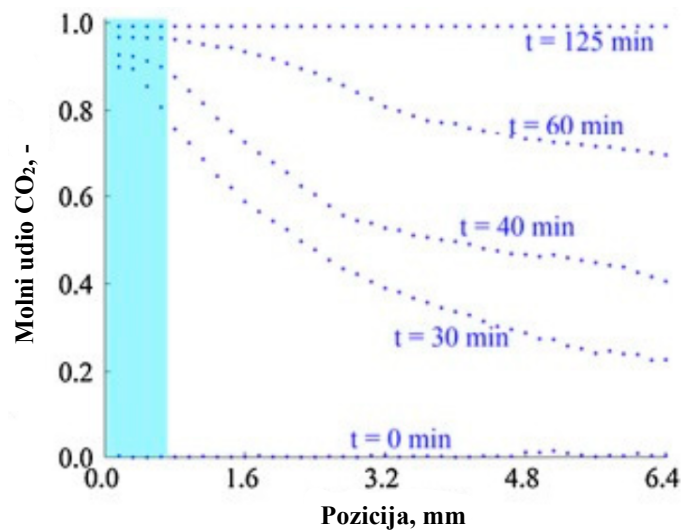
Ozbakir i Erkey su predložili sveobuhvatniji dvodimenzionalni model. (63) U ovom modelu alkogel i protok superkritičnog CO₂ razmatrani su zasebno. Prijenos etanola iz alkogela u protok superkritičnog CO₂ proučavan je dvodimenzionalnim difuzijskim modelom (u aksijalnom i radijalnom smjeru) temeljenog na drugom Fickovom zakonu. Zatim, mehanizam prijenosa u protok superkritičnog CO₂ uključuje konvektivni prijenos tvari etanola s površine alkogela u protok superkritičnog CO₂ i konvekciju u aksijalnom smjeru. Eksperimentalno dobiveni podaci dobro su se poklapali s predloženim modelom o postotku uklanjanja etanola u funkciji vremena, što je i prikazano u slici 13.



Slika 13. Usporedba eksperimentalnog profila ekstrakcije silika alkogela s podacima modela pri 100 bara, 40°C (63)

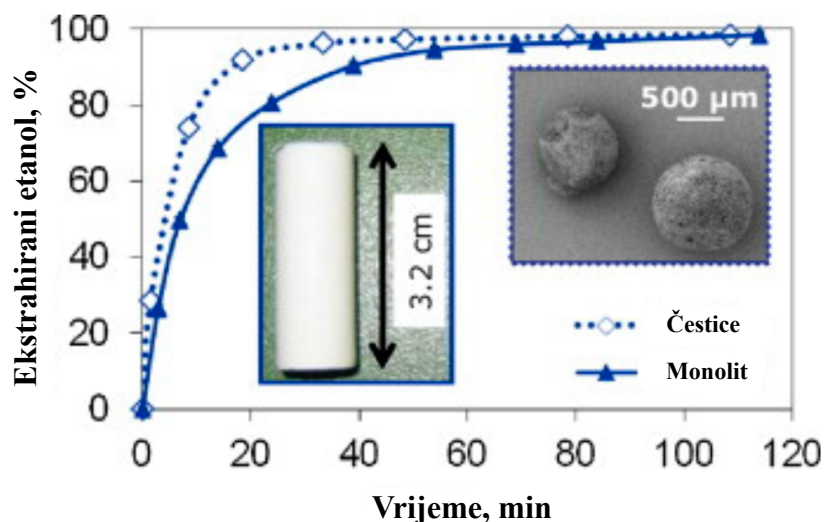
Lebedev i suradnici razvili su matematički model temeljen na mehanici kontinuuma. (55). U ovom modelu prijenosa tvari etanola iz pora silika alkogela, razmatran je isključivo mehanizam difuzije. Simulacije su provedene pomoću modela kako bi se istražili razni utjecaji parametara procesa poput brzine protoka, debljine gela i geometrije reaktora. Rezultati su omogućili uvid u prijenos tvari u slobodnom volumenu unutar reaktora, na površini gela, kao i unutar samog gela. Na temelju dobivenih rezultata, uočeno je da se uklanjanje otapala iz slobodnog volumena odvijalo se u prvih dva sata, dok je prijenos tvari iz unutrašnjosti gela bio spor. Kasnije, brzina prijenosa tvari difuzijom iz unutrašnjosti gela se povećala, uz smanjenje koncentracije otapala na površini gela. Quino i suradnici napravili su eksperimentalnu studiju sušenja pri superkritičnim uvjetima, gdje je korištena jednodimenzionalna Ramanova spektrometrija kako

bi se dobio uvid u procese prijenosa tvari koji se događaju tijekom sušenja silika gela pri superkritičnim uvjetima (59). In situ je prikazano vremensko i prostorno razlučenje polja sastava i koncentracije koja se razvijaju unutar monolita silikatnog gela tijekom sušenja pri superkritičnim uvjetima, što je prikazano na slici 14.. Razvoj i napredovanje koncentracijskih polja pokazalo je da se etanol kontinuirano ekstrahira iz gela.



Slika 14. Profili molarnih udjela CO₂ u različitim vremenima (svijetloplava boja označava područje izvan gela) (59)

Kinetiku sušenja čestica pri superkritičnim uvjetima prvi su proučavali Gonzalez i Smirnova. Eksperimentalno su usporedili brzine sušenja čestica škrobnog aerogela i monolita (57). Utvrđeno je da monoliti zahtjevaju duže vrijeme sušenja u odnosu na čestice, što je pripisano prijenosu tvari putem difuzije. Zbog kraćeg difuzijskog puta u česticama aerogela, sušenje je bilo brže. U slici 15. je prikazan postotni profil ekstrakcije etanola za monolitne i čestične gelove.



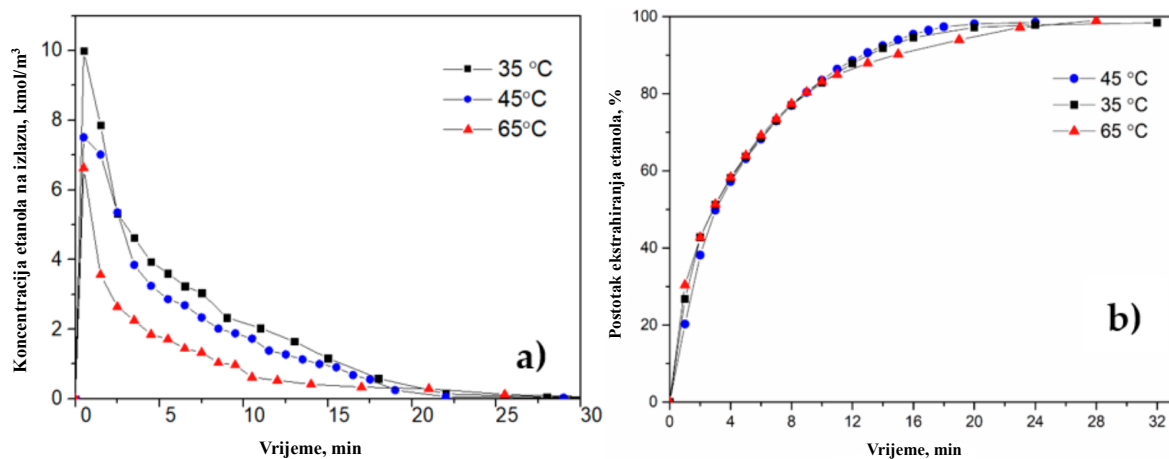
Slika 15. Usporedba ekstrahiranog etanola sušenjem škrobnog aerogela i monolita pri superkritičnim uvjetima (57) (slika lijevo: monolit, slika desno: čestice)

Iako su kinetički modeli temeljeni na različitim pretpostavkama i mehanizmima prijenosa tvari, istraživani parametri su uglavnom bili isti. U literaturi su se najčešće proučavali učinci radnih uvjeta, poput temperature, tlaka, brzine protoka, kao i učinci nekih parametara gela, poput debljine gela. (46) Bommel i de Han proučavali su sušenje monolitnih silika aerogelnih ploča pri superkritičnim uvjetima. Promjena uvjeta sušenja (od 85 bara, 35 °C do 140 bara, 70 °C) imala je tek manji učinak na proces sušenja (54). Nasuprot tome, rezultati istraživanja Orlovića i suradnika pokazali su da povećanje temperature značajno smanjuje vrijeme sušenja. Povećanje temperature rezultiralo je većom topljivošću korištenog otapala (1-butanol), što je uveliko smanjilo vrijeme sušenja (88). Pokazano je da promjena radnih uvjeta, kao što su temperatura i tlak, utječu na koeficijent difuzije i time izravno i na ukupno vrijeme sušenja. Mukhopadhyay i Rao u svojem modelu su koristili samo dvije temperature, 308 i 313 K (65). Iako su koristili samo dvije različite temperature došli su do zaključka, naglašavajući da je niža temperatura dovela do duljeg vremena sušenja zbog smanjenog konvektivnog prijenosa etanola i nižeg koeficijenta difuzije etanola u superkritičnom CO₂. Ozbakir i Erkey svojom studijom pokazali su da povećanje koeficijenta difuzije deset puta značajno skraćuje vrijeme sušenja. (63) Kada je korišten najveći koeficijent difuzije, sušenje je trajalo dva sata, dok je smanjenje koncentracije etanola unutar pora u istom vremenskom intervalu bilo oko 40 % s manjim koeficijentima difuzije.

Često proučavani parametar je bio utjecaj debljine gela na vrijeme sušenja. Kao što je bilo predviđeno, vrijeme sušenja se povećavalo s rastom debljine gela. Bommel i de Han koristili su bezdimenzionalni Fourierov broj prijenosa tvari, s pretpostavkom da osušeni gel ima

isti Fourierov broj i koeficijent difuzije pri konstantnim radnim uvjetima kako bi se opisao proces sušenja pri superkritičnim uvjetima. (54) Zaključili su da bi vrijeme sušenja trebalo biti određeno debljinom ploče ili promjerom gela. Griffin i suradnici su zaključili da je potrebno vrijeme sušenja moglo biti proporcionalno kvadratu debljine gela na temelju jednostavnih skalarskih argumenata. (56) Ali, pretpostavka nulte koncentracije otapala na površini gela prouzročilo je određene pogreške radi odstupanja od stvarne situacije. Utjecaj debljine gela na vrijeme sušenja uočeni su i u drugim istraživanjima, koja su pokazala da smanjenje debljine gela značajno skraćuje vrijeme potrebno za sušenje.

Sama brzina protoka superkritičnog CO₂ predstavlja još jedan ključan parametar koji može utjecati na vrijeme sušenja. Kinetički model Mukhopadhyaya i Raoa, pokazuje da je povećanjem brzine protoka vrijeme sušenja smanjeno zbog povećanja konvektivnog fluksa etanola iz pora.(65) Međutim, Griffin i suradnici su pokazali da se pri prekomjernom nakupljanju etanola u protoku superkritičnog CO₂ smanjuje sila koja pokreće prijenos tvari, te je proces relativno neovisan o brzini protoka superkritičnog CO₂ (56) Brzina ekstrakcije je povećana povećanjem brzine protoka superkritičnog CO₂ samo na početku sušenja. Zaključak sličan Griffinu i suradnicima dobiven je i u studiji Ozbakira i Erkeya, gdje se pokazalo da su postoci ekstrahiranog etanola pri različitim brzinama protoka bili gotovo isti. (63) Prethodno raspravljene studije pokazuju da sušenje sloja gel čestica pri superkritičnim uvjetima nije detaljno proučeno. Sahin i suradnici su proučavali utjecaj radnih uvjeta poput temperature na kinetiku sušenja u fiksnom sloju kalcijevog alginatnog alkogela u obliku sfernih kuglica. (46) Eksperiment je proveden na tri različite temperature pri 10 MPa s izlaznom brzinom protoka od 2 L/min kako bi se istražio utjecaj temperature na profile koncentracija etanola na izlazu iz reaktora. Iako temperatura utječe na profile koncentracija etanola na izlazu zbog promjene gustoće, vrijeme sušenja ostaje gotovo nepromijenjeno, što se vidi u slici 16.



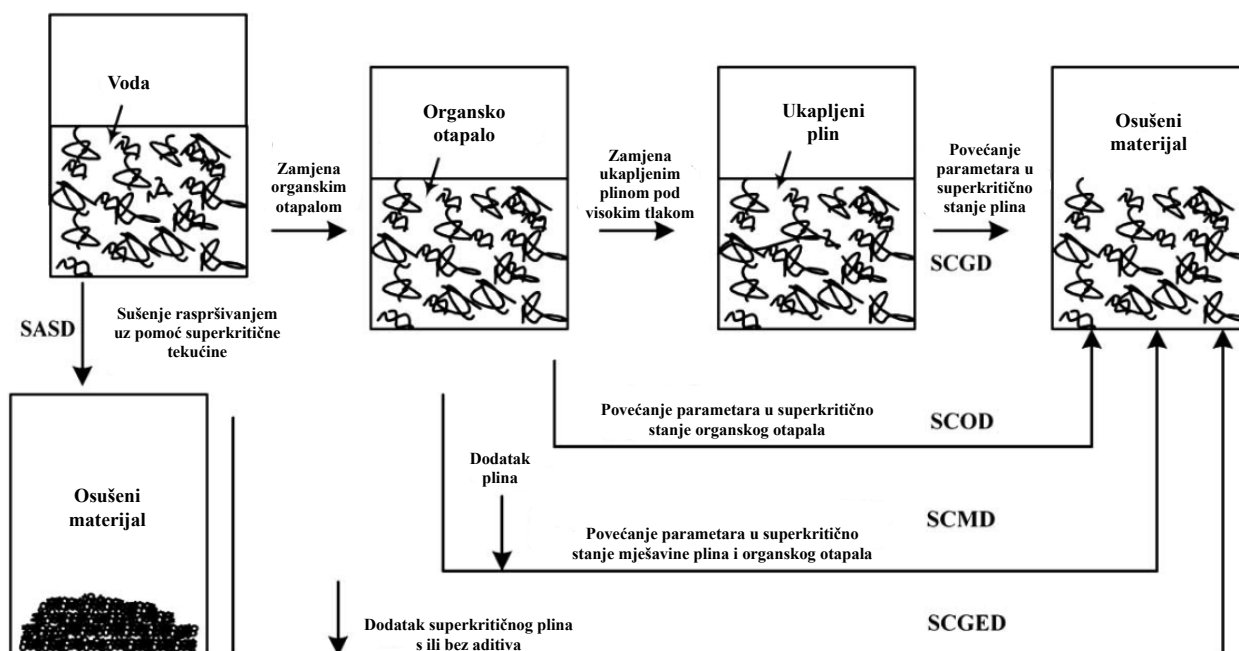
Slika 16. (a) Promjena koncentracije etanola na izlazu iz gela tijekom vremena za različite temperature sušenjem kuglica kalcijevog alginatnog alkogela pri superkritičnim uvjetima (46)
 (b) Postotak ekstrahiranja etanola tijekom vremena za različite temperature sušenjem kuglica kalcijevog alginatnog alkogela pri superkritičnim uvjetima (46)

9. Tehnologije sušenja pri superkritičnim uvjetima

Postoje dvije općenite tehnika SCD (sušenja pri superkritičnim uvjetima): sušenje na visokim temperaturama (HTSCD) i sušenje na niskim temperaturama (LTSCD). Tijekom vremena tehnologije sušenja pri superkritičnim uvjetima klasificirali su se sukladno korištenim superkritičnim otapalom:

- SCOD = sušenje superkritičnim organskim otapalom
- SCGD = sušenje superkritičnim plinom
- SCMD = sušenje superkritičnom mješavinom otapala
- SCGED = sušenje-ekstrakcija superkritičnim plinom

Pojam „sušenje superkritičnom tekućinom“ također se koristi kada se superkritična tekućina koristi za pomoć u sušenju raspršivanjem vodenih otopina (89); taj proces se naziva sušenje raspršivanjem uz pomoć superkritične tekućine (SASD), navodi se kao posebna vrsta sušenja pri superkritičnim uvjetima, gdje se suši vodena otopina kako bi se dobile fine čestice.



Slika 18. „Postupci za različita sušenja pri superkritičnim uvjetima“ (90)

Tablica 2. Različita svojstva rada različitih sušenja pri superkričnim uvjetima

SCD	Organsko otapalo	Ukapljeni plin	Temperatura	Tlak	Vrijeme sušenja
SCOD	da	ne	visoka	umjeren	dugo, može biti kratko
SCGD	ne	da	niska	nizak	jako dugo
SCMD	da	ne	niska/umjeren	umjeren	može biti kratko
SCGED	ponekad	ne	niska	visok	umjeren/dugo
SASD	ponekad	ne	niska	umjeren	kratko

10. Priprava materijala za primjenu u inženjerstvu materijala

10.1. Silika aerogel i njegovi kompoziti

Materijal poput aerogela izuzetno je svestran radi svoje nanostrukture koja uključuje nisku gustoću, visoku specifičnu površinu, niski dielektrični koeficijent i posjeduje izvrsna toplinska izolacijska svojstva. Široko se primjenjuje kao toplinski izolator, katalitički nosač, zvučne barijere i superkondenzator. Dorcheh i suradnici obradili su radove i razvoje u sintezi, svojstvima i karakterizaciji silika aerogelova, s posebnim naglaskom na sušenje pri superkričnim uvjetima (što čini samu proizvodnju silika aerogela materijalom koji je komercijalniji i ekonomičniji) (90) Mogućnosti pripreme takvih materijala prikazana je unutar Tablice 3.

Tablica 3. Patenti primjene SCD za siliku i njezine kompozitne materijale

Patent	Materijal	Morfologija/Veličina / Svojstvo	Superkrična tekućina	Tehnologija
Ramamurthi i sur. (91)	silika	disk aerogel promjera 12.5 cm debljine 1.3 cm	voda, alkohol	SCMD

Upadhye i sur. (92)	silika	šuplji aerogel, kugličast, promjer 0.8-1.2mm debljina 0.1-0.3 mm	CO ₂ , N ₂ O	SASD
Coronado i sur. (93)	silika	agregirane nanočestice	CO ₂ , etanol	SCMD
Yokogawa i sur. (94)	silika	nanostrukture	CO ₂	SCGED
Tsubaki i sur. (95)	silika	aerogel	CO ₂	SCGD
Ziegler i sur. (96)	silika	nanostrukture	CO ₂	SCGD
Poco i sur. (97)	silika (staklo optičke kvalitete)	aerogel	CO ₂	SCGD
Kawakami i sur. (98)	silika	1-10 nm, SSA 500-700 m ² /g	heksan, toulen, metanol, etanol, itd.	SCOD
Choudary i sur. (99)	nanokristalizirani beta zeoliti (silika/alumina)	prašak	etanol	SCOD
Mukherjee i sur. (100)	silika ili njegovi kompoziti	aerogel, SSA 600-700 m ² /g	CO ₂	SCGD
Rhine i sur. (101)	ormosil; ojačani silika monolit/kompozit	nanokristalni aerogel ili prašak	CO ₂ , niži alkoholi	SCMD
Miyazawa i sur. (102)	silika/kompozit u sloju	aerogel, veličina pora 1-100 nm, SSA 10-1000 m ² /g	CO ₂	SCGD

Shen i sur. (103)	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	aerogel, SSA 30-250 m ² /g , veličina materijala 10- 50 nm	etanol, izopropanol	SCOD
Tang i sur. (104)	pojačani aerogel monoliti	sub-mikronska veličina čestica	CO ₂	SCGD SCOD

10.2. Metalni oksidi / metali i njihovi kompoziti

Sušenje pri superkričnim uvjetima često se koristi za pripremu metalnih oksida/metala i njihovih kompozita (uključujući nemetalne tvari) kao funkcionalne materijale poput katalizatora, poluvodiča, keramike. Voda u gelu zamjenjuje se odgovarajućim otapalom, a zatim se primjenjuju razne tehnike sušenja pri superkričnim uvjetima kao što su SCOD, SCGD, SCMD, SASD kako bi se dobili željeni materijali. (90) Tablica 4. prikazuje mogućnosti priprave takvih materijala.

Tablica 4. Patenti primjene SCD za metalne okside/metale i njihove kompozite materijale

Patent	Materijal	Morfologija/Veličina/Svojstvo	Superkrična tekućina	Tehnologija
Yamanis i sur. (105)	keramički prah	0.01-10 μm	voda, alkohol	SCMD
Ford, Jr i sur. (106)	metalni i keramički prah (oksidi i hidroksidi)	pravilni oblici, struktura u obliku saća	CO ₂ , N ₂ O	SASD
Liu i sur. (107)	karbonski prah, metalni karbidi	agregirane nanočestice	CO ₂ , etanol	SCMD
Tillotson i sur. (108)	energetski materijali na bazi metalnih oksida	nanostrukture	CO ₂	SCGED

Suh i sur. (109)	katalizator na bazi nikla i aluminija	aerogel	CO ₂	SCGD
Gash i sur. (110)	materijali na bazi krom (III) oksida	nanostrukture	CO ₂	SCGD
Satcher i sur. (111)	organski spojevi dopirani metalima	aerogel	CO ₂	SCGD
Choudary i sur. (112)	slojeviti hidroksidi (LDH)	1-10 nm, SSA 500-700 m ² /g	heksan, toulen, metanol, etanol, itd.	SCOD
Yang i sur. (113)	ZnO, Al ₂ O ₃ pomiješani s lantanom i itrijem	prašak	etanol	SCOD
Suh i sur. (114)	vanadij-titanij aerogel katalizator	aerogel, SSA 600-700 m ² /g	CO ₂	SCGD
Cao i sur. (115)	TiO ₂	nanokristalni aerogel ili prašak	CO ₂ , niži alkoholi	SCMD
Kanatzidis i sur. (116)	halkogena skupina i prijelazni metali	aerogel, veličina pora 1-100 nm, SSA 10-1000 m ² /g	CO ₂	SCGD
Yang i sur. (117)	feriti	aerogel, SSA 30-250 m ² /g , veličina materijala 10-50 nm	etanol, izopropanol	SCOD
Jensen i sur. (118)	metalni i/ili polumetalni spojevi, npr. Al ₂ O ₃ , TiO ₂	sub-mikronska veličina čestica	CO ₂	SCGD SCOD

10.3. Nemetalni materijali

Sušenje pri superkričnim uvjetima korisno je za pripremu nemetalnih materijala koji se koriste kao nosači katalizatora, polimerne membrane, adsorbenti, itd.; kako bi se izbjeglo pogoršanje mrežaste strukture u njihovim izvornim stanjima. Na primjer, sušenje pri superkričnim uvjetima može riješiti problem skupljanja tako što zamjenjuje tekućinu u drvetu superkričnom tekućinom koja se zatim može ukloniti dekompresijom bez formiranja tekuće faze. Ipak, SCOD se rjeđe primjenjuje za sušenje nemetalnih materijala, jer su temperature više, što može dovesti do razgradnje nemetalnih materijala (npr. polimera). (90) Mogućnosti pripreve takvih materijala prikazana je unutar Tablice 5.

Tablica 5. Patenti primjene SCD za nemetalne materijale

Patent	Materijal	Morfologija/Veličina/Svojstvo	Superkrična tekućina	Tehnologija
Elliot i sur. (119)	organske mikrocelularne pjene	veličina ćelije < 10 μm	CCl ₂ F ₂	SCGD
Takahama i sur. (120)	glineni kompoziti	porozno	CO ₂ , etanol	SCMD SCGED
Bouteiller i sur. (121)	kompozitni materijali bazirani na umreženim polimerima	polimerni porozni film	CO ₂	SCGD
Ganham i sur. (122)	silikon	poroznost > 90%	CO ₂	SCGD
Michel i sur. (123)	polimerni aerogel	mikroporozno	CO ₂	SCGD
Tokunaga i sur. (124)	porozni umreženi vinil polimer	poroznost 19%, svjetlosna propusnost 20% debljina 1 mm	CO ₂ , organska otapala	SCGD SCMD

Baumann i sur. (125)	hidrofobni organski spojevi	aerogel	CO ₂	SCGD
Tokunaga i sur. (126)	aerogel od vinilnog polimera	poroznost 68%	CO ₂	SCGD
Lee i sur. (127)	poliolefin i polidiciklopentadien	mikroporozni aerogel	CO ₂	SCGD
Miyazawa i sur. (102)	polimerni sloj u organskom elektroluminiscen tom zaslonu	polimerni porozni sloj	CO ₂ , NH ₃ , organska otapala	SCGD SCOD
Kanatzidis i sur. (128)	halkogel	veličina pora 1-200 nm, SSA 100-1600 m ² /g	CO ₂	SCGD
Suh i sur. (129)	karbonski aerogel	SSA 700-1200 m ² /g, kapacitivnost 200-400 F/g	CO ₂	SCGD
Joboji i sur. (130)	karbonski aerogel	veličina > 1 μm	CO ₂	SCGD
Saferstein i sur. (131)	oksidirana celuloza	---	CO ₂ , alkohol	SCMD SCGD

10.4. Mikro elektro-mehanički sustav

Za mikro elektro-mehanički sustav (MEMS) ili proizvode s integriranim krugovima, zaostala voda, alkoholi, itd. moraju se kompletno ukloniti s mikročipova. Zbog vrlo male dimenzije litografskog uzorka (manje od 100 nm), teško je ukloniti zaostale tekućine bez urušavanja karakteristika uzroka uz pomoć uobičajenih tehnika sušenja. Kao posljedica toga, predložene su razne tehnike sušenja pri superkritičnim uvjetima. (90) Procesi mogu biti kombinacija nekoliko tehnika sušenja pri superkritičnim uvjetima, s obzirom na složenost sastava zaostalih

tekućina na MEMS-u. Tablica 6. prikazuje tehnike sušenja MEMS-a pri superkričnim uvjetima.

Tablica 6. Patenti primjene SCD za MEMS

Patent	MEMS	Superkrična tekućina	Tehnologija
Douglas i sur. (132)	mikro-mehanički uređaji	CO ₂ , etanol, aceton	SCMD
Bergman i sur. (133)	poluvodički čip	CO ₂ ili drugi plinovi	SCGD SCGED
Hideo i sur. (134)	uzorkovanje za izradu poluvodičkih elemenata	CO ₂	SCGD
de Young i sur. (135)	poluvodička podloga, optoelektronički element	CO ₂ i suotapala	SCMD SCGED
Kawakami i sur. (136)	poluvodička podloga, fotootporni uzorak	CO ₂	SCGD
Gorrell i sur. (137)	mikro-mehanički element	CO ₂	SCGD
Biberger i sur. (138)	metalni film na podlozi	CO ₂ , amin, kelatni agens	SCGED
Takasu i sur. (139)	fotootporni uzorak na poluvodičkoj podlozi	CO ₂	SCGD
Arena-Foster i sur. (140)	poluvodički čipovi s polimernim filmom	CO ₂ , surfaktanti	SCGED
Saga i sur. (141)	materijal koji se sastoji od podloge i strukturnog sloja	CO ₂ , fluoridni spojevi	SCGED
Shigeru i sur. (142)	izrada mikrostrukture	organska otapala	SCOD
Xu i sur. (143)	čip s uzorkom	CO ₂ , NH ₃ , agensi koji reagiraju s vodom	SCMD SCGED
Li i sur. (144)	čip	CO ₂ , alkohol	SCMD

Tomita i sur. (145)	poluvodička podloga ili staklena podloga	CO ₂ , organska otapala	SCGD SCMD
---------------------	--	------------------------------------	--------------

10.5. Hrana i lijekovi

Superkritični CO₂ se preferira u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji zbog svoje netoksičnosti i sposobnosti očuvanja okusa i izvornog sastava proizvoda. Uklanjanje vlage ključno je za produženje stabilnosti proizvoda, poboljšanja njihove kvalitete i olakšava rukovanje. Tehnologije sušenja prskanjem i sušenje smrzavanjem u širokoj su upotrebi zbog svoje razvijenosti. Ipak, sušenje prskanjem nije idealno za proizvode osjetljive na toplinu zbog visokih temperatura tijekom procesa, dok sušenje smrzavanjem može biti skupo za velike količine proizvoda. Iako postoje različite tehnike sušenja, nijedna od njih trenutno ne zadovoljava sve zahtjeve, gdje je potrebno uspješno osušiti materijal do visoke kvalitete i ekonomske isplativosti. S obzirom na iznimnu učinkovitost procesa sušenja pri superkritičnim uvjetima, predlaže se primjena na obradu složenih biostrukture u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Zatim, SASD je izuzetno koristan za sušenje hrane i farmaceutskih proizvoda, budući da ovi proizvodi ne zahtijevaju očuvanje strukture pora materijala. Tablica 7. prikazuje mogućnost sušenja takvih proizvoda.

Tablica 7. Patenti primjene SCD za hranu i lijekove

Patent	Proizvodi	Superkritična tekućina	Tehnologija
Ulrich i sur. (146)	bez mikroorganizama, osušena prehrambena roba	CO ₂ , N ₂	SCGED
Sievers i sur. (147)	proizvodi za isporuku lijekova, masenu spektrometriju i formiranje prašaka i filmova	CO ₂	SASD
Vu i sur. (148)	praškaste čestice (npr. trehaloza) koje sadrže bioaktivne tvari (npr. proteini)	CO ₂ , drugi plinovi, suotapala	SASD

Gupta i sur. (149)	nanočestice ili mikročestice (npr. griseofulvin ili tetraciklin)	CO ₂	SASD
Reverchon i sur. (150)	farmaceutski proizvodi	CO ₂	SASD
Winter i sur. (151)	koloidne čestice (ljekovita tvar, liposom) u pomoćnom sredstvu (trehaloza)	CO ₂ , drugi plinovi, etanol	SCGED
Rodrigues i sur. (152)	teofilin	etanol, CO ₂	SASD
Westhoff i sur. (153)	kava u prahu, cappuccino u prahu, itd.	CO ₂	SASD
Li i sur. (154)	albumin goveđeg seruma, inzulin	etanol, CO ₂	SASD
Huang i sur. (155)	ekstrakt iz lišća ginko bilobe u prahu	etanol, CO ₂	SCMD SCGED

11. Tehnički zahtjevi za konstrukciju aparature

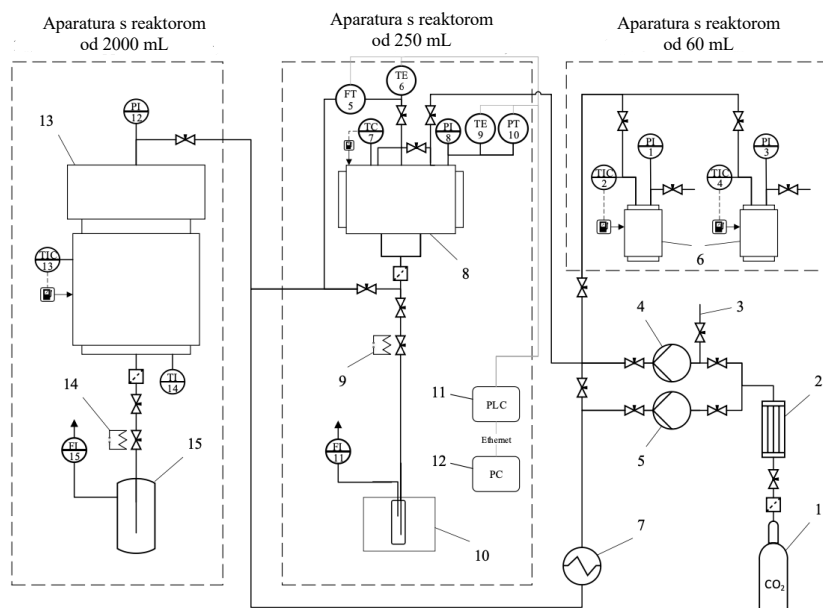
Sušenje pri superkričnim uvjetima je složen proces, za čije modele i matematičke opise potrebno temeljito razumijevanje fenomena koji se odvijaju unutar kompleksnih sustava. Na eksperimentalnoj razini modeliranja procesa sušenja pri superkričnim uvjetima, važno je uzeti u obzir promjene svojstava koje nastaju uslijed malih promjena parametara sustava, poput temperature, tlaka i koncentracije.

Dizajn industrijskog postrojenja obično se temelji na skaliranju, odnosno prijelazu s laboratorijske na industrijsku tehnologiju. Za skaliranje je potrebno imati potpuno informacije o svim fazama sušenja, parametrima i uvjetima procesa, te matematičke modele koje adekvatno opisuju eksperimentalne podatke. (156,157) Ako sami modeli ne daju željene rezultate na eksperimentalnoj razini biti će ih teško ili gotovo nemoguće primijeniti na pilot razini i industrijskoj razini. Problem skaliranja može se riješiti samo proučavanjem utjecaja promjene parametara procesa na tijek procesa i kvalitetu konačnog proizvoda. (158)

Proces sušenja pri superkritičnim uvjetima zahtjeva visoke tlakove, te je zato potrebno korištenje jako složene opreme koje mogu podnijeti tako visoke tlakove. Zato je razvoj matematičkih modela procesa ključan kako bi se smanjili troškovi projektiranja opreme. Neki od modeli obrađeni su unutar samog rada pod 8.9. Osim navedenih matematičkih modela i opreme, jedan od ključnih zahtjeva je razvoj software-a i aplikacija koje pomažu korisniku pri mjerenju i vođenju procesa. Razvoj takvih aplikacija je nužno za shvaćanje procesa, mjerenju i manipuliranju parametara procesa. Također razvoj aplikacija koje virtualno simuliraju proces sušenja pri superkritičnim uvjetima važne su kako korisnik u realnom vremenu ne bi napravio pogreške, potencijalno ekonomski ugrozio proizvodnju i najvažnije ne bi ugrozio sigurnost sebe i drugih ljudi. Razvoj svih navedenih tehničkih zahtjeva omogućuje povećanje učinkovitosti procesa bez potrebe za skupim i dugotrajnim procesima. Od navedenih tehničkih zahtjeva, u ovom trenutku najvažniji je razvoj najboljeg dizajna visokotlačnog reaktora koji će omogućiti izvođenje procesa s maksimalnom učinkovitošću. Razvoj visokotlačnih reaktora uključuje sljedeće faze: modeliranje, projektiranje i proizvodnja reaktora. Na procese sušenja pri superkritičnim uvjetima postavljaju se sljedeći zahtjevi koje je potrebno ispuniti pri razvoju visokotlačnih reaktora:

- dobra cirkulacija superkritične tekućine u reaktoru kako bi se minimizirale mogućnosti stvaranja mrtvih prostora
- osiguravanje pouzdanosti, dugovječnosti i sigurnosti tijekom proizvodnje
- jednostavno čišćenje, punjenje i pražnjenje materijala

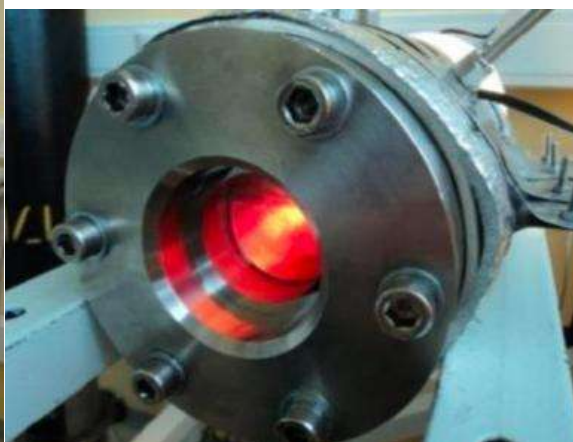
Osim visokotlačnih reaktora, potrebne su i visokotlačne pumpe, separatori, međuspremnici, složeni *on-off* i regulacijski ventili, mjerni instrumenti i kontrolna oprema. U slikama 19. i 20. su prikazane laboratorijske aparature koja se dobile dozvolu za rad u procesima sušenja pri superkritičnim uvjetima :



Slika 19. Dijagram toka laboratorijskih aparatura (159) gdje označeni dijelovi aparature označavaju : 1- spremnik s CO₂ (6 MPa); 2- kondenzator, 3- linija za punjenje suotapala; 4,5- pumpe; 6- visokotlačni reaktor od 60 mL; 7- termostat, 8- visokotlačni reaktor od 250 mL; 9,14- grijači; 10- sakupljač otapala/ekstrakta s rashladnim plaštom; 11- programabilni logički kontroler (PLC); 12- računalo (PC); 13- visokotlačni reaktor od 2000 mL; 15- separator; PI1,PI3,PI8,PI12- manometri; TIC2,TIC4,TC7,TIC13- temperaturni mjerni pretvornici s regulacijskom petljom; FT5- Coriolisov protokomjer; TE6,TE9- termoparovi; FI11,FI15- rotametar; TI14- temperaturni mjerni pretvornici.



(a)



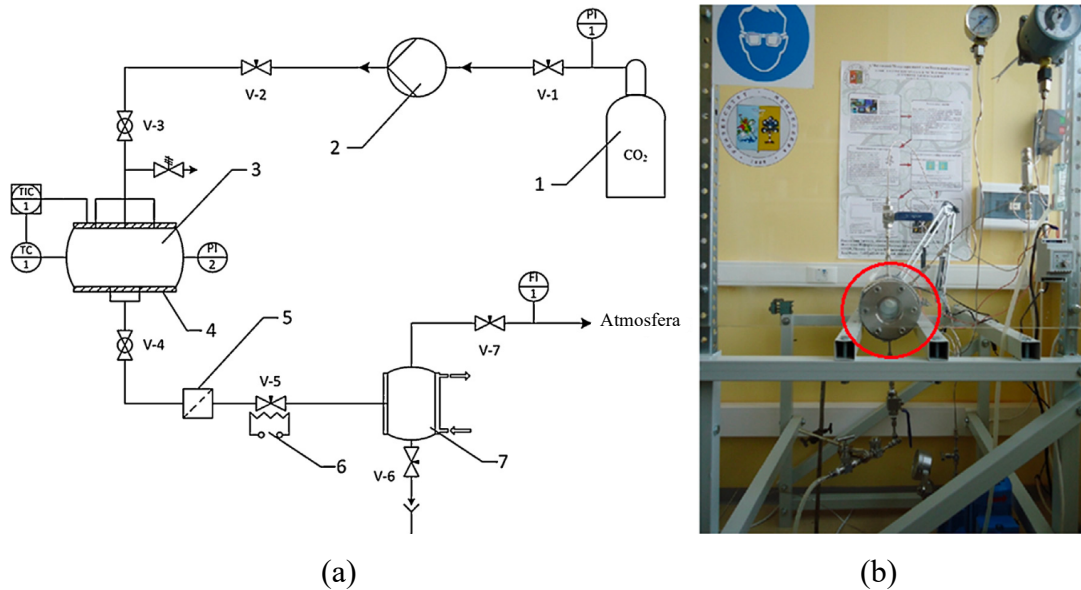
(b)



(c)

Slika 20. Prikaz aparature: (a) visokotlačni reaktor od 2000 mL, (b) visokotlačni reaktor od 250 mL, (c) visokotlačni reaktori od 60 mL (159)

Zatim na slici 21. je prikazan dijagram toka i sami prikaz aparature napravljena od strane Lebedeva i suradnika.



Slika 21. (a) Dijagram toka laboratorijske aparature; (b) Prikaz aparature (55)

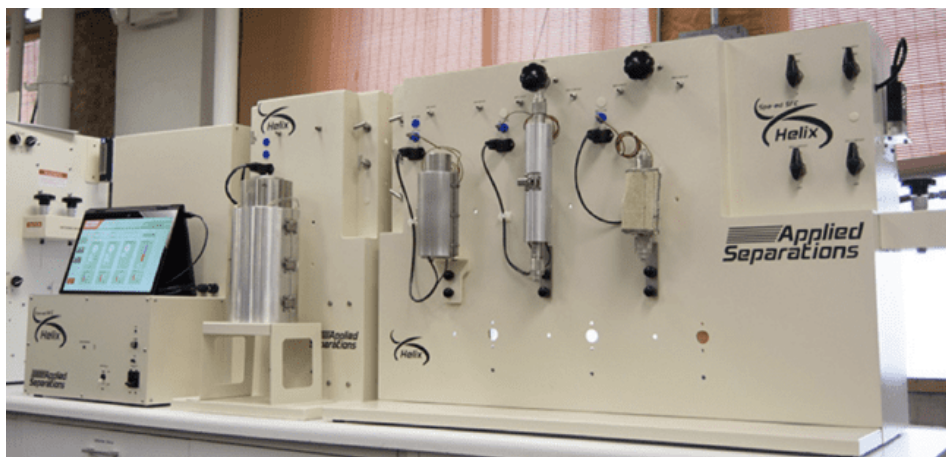
Unutar dijagrama toka dijelovi aparature su: 1- spremnik s CO₂; 2- pumpa; 3- visokotlačni reaktor; 4- plašt za grijanje; 5- filter; 6- grijač; 7- separator s rashladnim plaštom; PI- manometar; TIC- temperaturni mjerni pretvornik; TC- termopar; FI- mjerni pretvornik protoka.

12. Komercijalno raspoloživi sustavi

Na tržištu postoje kompanije koje proizvode opremu za sušenje pri superkričnim uvjetima na različitim razinama, kao što su laboratorijska i industrijska razina. Neke od tih kompanija su:

- Applied Separations
- WATERS
- NANTEX
- AMAR
- EXTRATEX

Američka kompanija Applied Separations proizvodi aparaturu zvanu Helix Supercritical Fluid Systems, prikazana u slici 22., s visokotlačnim reaktorima kapaciteta od 300, 500, 1000 mL koji mogu podnijeti tlakove do 69 MPa. (160)



Slika 22. Helix Supercritical Fluid Systems od kompanije Applied Separations (160)

Također američka kompanija WATERS proizvodi visokotlačnu aparaturu s volumenom od 100-5000 mL koji mogu podnijeti tlak do 60 MPa. (161) Laboratorijski sustavi austrijske kompanije NATEX sadrže visokotlačne reaktore volumena 20-500 mL koji mogu podnijeti tlak do 40 MPa. Također proizvode sustave s visokotlačnim reaktorima volumena 2-10 L koji mogu podnijeti tlak do 32,5-70 MPa, čiji je jedan od sustava prikazan u slici 23..(162)



Slika 23. NATEX istraživački sustav od 5 L (162)

Još jedna od kompanija koja proizvodi laboratorijsku opremu za sušenje pri superkričnim uvjetima je francuska kompanija EXTRATEX. Njihovi laboratorijski sustavi, prikazan u slici 24., sadrže visokotlačne reaktore volumena 50-1000 mL koji mogu podnijeti tlakove do 70-100 MPa. (163)



Slika 24. EXTRATEX laboratorijski sustav (163)

U svijetu postoji jako malo kompanija koje proizvode opremu za sušenje pri superkričnim uvjetima na industrijskoj razini. Jedna od njih je indijska kompanija AMAR koja proizvodi sustave čiji reaktori mogu imati kapacitet do 1000 L i mogu podnijeti tlakove do 55 MPa. Primjer AMAR industrijskog sustava prikazan je u slici 25..(164)



Slika 25. AMAR industrijski sustav (164)

Kompanija NATEX također razvija i proizvodi sustave na industrijskoj razini s visokotlačnim reaktorima volumena 200-5000 L. Unutar slike 26. prikazani su primjeri izgleda NATEX industrijskih sustava. (162)



Slika 26. NATEX industrijski sustav (162)

Francuska kompanija EXTRATEX uz proizvodnju sustava na laboratorijskoj razini proizvodi sustave na industrijskoj razini čiji visokotlačni reaktori imaju volumen od 100-1000 L. Slika 28. prikazuje primjere EXTRATEX industrijskih sustava. (163)



Slika 28. EXTRATEX industrijski sustav (163)

Proizvodnjom opreme za sušenje pri superkritičnim uvjetima bavi se ograničeni broj kompanija na tržištu. Stoga je razvoj opreme za procese sušenja pri superkritičnim uvjetima, osobito za laboratorijsku upotrebu, vrlo važan i hitan zadatak. Izrazito je važno iz razloga kako bi istraživači i znanstvenici brže i uspješnije istraživali područje sušenja pri superkritičnim

uvjetima, te kako ne bi trebali samostalno sastavljati opremu što može dovesti do krivih eksperimentalnih podataka i važnije ugroze zdravlja i života sebe i drugih osoba.

13. Zaključak

Sušenje pri superkritičnim uvjetima trenutno je jedna od zanimljivijih i naprednih tehnologija u obradi materijala, s posebnim naglaskom na proizvodnju aerogelova, materijala koji posjeduje iznimna svojstva.

Superkritični fluidi pokazali su se iznimno korisnim u industriji zbog svojih povoljnih fizikalno-kemijskim svojstvima, ekološkoj prihvatljivosti i niskoj toksičnosti. Tehnologija sušenja pri superkritičnim uvjetima našla je svoje mjesto u raznim industrijama, od farmaceutske sve do prehrambene industrije. Kroz sljedeća istraživanja potrebno je obratiti pozornost na optimizacije procesa sušenja, kao što su tlak i temperatura, kako bi se minimizirali gubici i maksimizirala učinkovitost. Daljnja istraživanja u području sušenja pri superkritičnim uvjetima dovest će do značajnog unapređenja ove tehnologije, posebice u smislu skaliranja laboratorijskih procesa na industrijsku razinu.

Razvoj i primjena sustava za sušenje pri superkritičnim uvjetima s vremenom će dobiti sve više na značaju u suvremenoj industriji zbog svojih brojnih prednosti u odnosu na tradicionalne tehnologije. Sve veća potreba za ekološki prihvatljivim tehnologijama, čini sušenje pri superkritičnim uvjetima ključnim za buduće inovacije i primjene u raznim granama industrije.

14. Literatura

1. H.S. Samuel, U. Nweke-Maraizu, E.E. Etim. *Supercritical Fluids: Properties, Formation and Applications*. J. Eng. Ind. Res. 2023, 4, 176-188.
2. G. Brunner, *Journal of food engineering*, 2005, 67, 21-33.
3. V. Desfontaine, D. Guillarme, E. Francotte, L. Nováková, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 2015, 113, 56-71.
4. P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Science*, 1995, 269, 1065-1069.
5. P.G. Jessop, *Green Chemistry*, 2011, 13, 1391-1398.
6. L. Cebadera-Miranda, P. Morales, M. Cámara, Elsevier, 2020, 293-309.
7. A.M. Lopez-Periágo, C. Domingo, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 134, 204-213.
8. S.M. Benson, F.M. Orr, *MRS bulletin*, 2008, 33, 303-305.
9. J.I. Cacho, N. Campillo, P. Viñas, M. Hernández-Córdoba, *Journal of Chromatography A*, 2018, 1559, 95-101.
10. Ž. Knez, E. Markočič, M. Leitgeb, M. Primožič, M.K. Hrnčič, M. Škerget, *Industrial applications of supercritical fluids: A review.*, *Energy*, 2014, 77, 235-243.
11. V. Trivedi, A.L. Ajiboye, Springer, 2023, 295-320.
12. K. Anton, C. Berger, eds., *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns: Techniques and Applications*, CRC Press, 1997.
13. A.I. Cooper, *Supercritical Carbon Dioxide In Polymer Reaction Engineering*, 2005, 239-254.
14. J.M. Smith, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, McGraw-Hill Education, 1950.
15. S.J. Marathe, S.B. Jadhav, S.B. Bankar, R.S. Singhal, *Food bioactives: Extraction and biotechnology applications*, 2017, 171-201.
16. E. Husanu, A. Mero, J.G. Rivera, A. Mezzetta, J.C. Ruiz, F. D'Andrea, C.S. Pomelli, L. Guazzelli, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 18386-18399.
17. J.C.J. Bart, *Additives in Polymers: industrial analysis and applications*, 2005, 212.
18. I. Kikic, F. Vecchione, *Supercritical impregnation of polymers*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2003, 7, 399-405.
19. S. D. Yeo, E. Kiran, *Formation of polymer particles with supercritical fluids*. *Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 34, 287-308.
20. S.J. Marathe, S.B. Jadhav, S.B. Bankar, R.S. Singhal, *Food bioactives: Extraction and biotechnology applications*, 2017, 171-201.
21. H.S. El-Beltagi, A.A. Mohamed, H.I. Mohamed, K.M. Ramadan, A.A. Barqawi, A.T. Mansour, *Marine Drugs*, 2022, 20, 342.
22. A. Johnson, *Journal of Engineering in Industrial Research*, 2023, 4, 92-108.
23. N. Vaeli, *Eurasian Journal of Science and Technology*, 2022, 2, 32-43.
24. B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, 2001, 5.
25. E. Reverchon, I. De Marco, *Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter*. *J Supercrit Fluid*, 2006, 38, 146-66.
26. S. Milovanović, I. Lukić, M. Stamenić, P. Kamiński, G. Florkowski, K. Tyskiewicz, I. sur., *The effect of equipment design and process scale-up on supercritical CO₂ extraction: Case study for Silybum marianum seeds*. *J Supercrit Fluid*, 2022.
27. J. Pajnik, J. Dikić, S. Milovanović, M. Milošević, S. Jevtić, I. Lukić, *Zeolite/Chitosan/Gelatin Films: Preparation, Supercritical CO₂ Processing, Characterization, and Bioactivity*. *Macromol Mater Eng.*, 2022, 1-37.

28. I. Lukić, J. Pajnik, V. Tadić, S. Milovanović, Supercritical CO₂-assisted processes for development of added-value materials: Optimization of starch aerogels preparation and hemp seed extracts impregnation. *J CO₂ Utiliz.*, 2022, 61.
29. S. Milovanović, D. Marković, M. Pantić, S.M. Pavlović, J. Knapczyk-Korczak, U. Stachewicz I sur., Development of advanced floating poly(lactic acid)-based materials for colored wastewater treatment. *J Supercrit Fluid*, 2021.
30. S. Milovanović, J. Djuriš, A. Dapčević, M.L. Skorić, D. Medarević, S.M. Pavlović i sur., Preparation of floating polymer-valsartan delivery systems using supercritical CO₂. *J Polym Res.*, 2021, 28-74.
31. S. Milovanović, J. Djuriš, A. Dapčević, D. Medarević, S. Ibrić, I. Zizović, Soluplus®, Eudragit®, HPMC- AS foams and solid dispersions for enhancement of Carvedilol dissolution ratem prepared by a supercritical CO₂ process. *Polym Test*, 2019, 76, 54–64.
32. J. Djuriš, S. Milovanović, D. Medarević, V. Dobričić, A. Dapčević, S. Ibrić, Selection of the suitable polymer for supercritical fluid assisted preparation of carvedilol solid dispersions. *Int J Pharm.*, 2019, 554, 190–200.
33. J. Krivokapić, J. Ivanović, M. Krkobabić, J. Arsenijević, S. Ibrić, Supercritical fluid impregnation of microcrystalline cellulose derived from the agricultural waste with ibuprofen. *Sustain Chem Pharm.*, 2021.
34. S. Yesodharan, (2002). Supercritical water oxidation: an environmentally safe method for the disposal of organic wastes., 2002, 82, 1112-1122.
35. N. Benmakhlof, N. Outili, B. García-Jarana, J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela, M. Jeguirim, A.H. Meniai, Applications of Supercritical Water in Waste Treatment and Valorization: A Review. *Energies*, 2023, 16.
36. A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell, Supercritical water for environmental technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2010, 85, 583–589.
37. W. Lianyuan, X. Wenhao, Y. Jichu, Applications of Supercritical Methanol in Chemical Reactions. *Progress in Chemistry*, 2010, 22, 796-802.
38. Y. Marcus, Extraction by Subcritical and Supercritical Water, Methanol, Ethanol and Their Mixtures. *Separations*, 2018.
39. T. Egbuchunam, D. Balkose, Effect of Supercritical Ethanol Drying on the Properties of Zinc Oxide Nanoparticles. *Drying Technology*, 2012, 30, 739–749.
40. M. Lazrag, C. Lemaitre, C. Castel, A. Hannachi, D. Barth, Aerogel production by supercritical drying of organogels: experimental study and modelling investigation of drying kinetics. *Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 140, 394 - 405.
41. A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte, E. Rodier, P. Achard, Drying of Silica Gels to Obtain Aerogels: Phenomenology and Basic Techniques. *Dry. Technol.*, 2003, 21, 593–628.
42. G.W. Scherer, Freezing gels, *J. Non-Cryst. Solids.*, 1993, 155, 1–25.
43. L. Durães, M. Ochoa, N. Rocha, R. Patrício, N. Duarte, V. Redondo, A. Portugal, Effect of the Drying Conditions on the Microstructure of Silica Based Xerogels and Aerogels, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2012, 12, 6828–6834.
44. J. L. Gurav, I.-K. Jung, H.-H. Park, E.S. Kang, D.Y. Nadargi, Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *J. Nanomater.*, 2010, 1–11.
45. FKIT, kolegij Uvod u nanotehnologiju, vježba “Sinteza SiO₂ sol-gel postupkom”
46. İ. Şahin, Y. Özbakır, Z. İnönü, Z. Ulker, C. Erkey, Kinetics of Supercritical Drying of Gels. *Gels*, 2017, 4.
47. R. Subrahmanyam, P. Gurikov, P. Dieringer, M. Sun, I. Smirnova, On the Road to Biopolymer Aerogels—Dealing with the Solvent. *Gels*, 2015, 1, 291–313.

48. C.J. Chang, C.-Y. Day, C.-M. Ko, K.-L. Chiu, Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, 1997, 131, 243–258.
49. C.-Y. Day, C.J. Chang, C.-Y. Chen, Phase Equilibrium of Ethanol + CO₂ and Acetone + CO₂ at Elevated Pressures. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41, 839–843.
50. F. Mißfeldt, P. Gurikov, W. Lölsberg, D. Weinrich, F. Lied, M. Fricke, I. Smirnova, Continuous Supercritical Drying of Aerogel Particles: Proof of Concept. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59 (24), 11284-11295.
51. M. Aegerter, N. Leventis, M. Koebel, *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. In *Aerogels Handbook*; Springer: New York, NY, USA, 2011.
52. M. Tabata, I. Adachi, Y. Hatakeyama, H. Kawai, T. Morita, T. Sumiyoshi, Large-area silica aerogel for use as Cherenkov radiators with high refractive index, developed by supercritical carbon dioxide drying. *J. Supercrit. Fluids*, 2016, 110, 183–192.
53. P. Wawrzyniak, G. Rogacki, J. Pruba, Z. Bartczak, Diffusion of ethanol-carbon dioxide in silica gel. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 225, 86–90.
54. M.J. Van Bommel, A.B. de Haan, Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 186, 78–82.
55. A.E. Lebedev, A.M. Katalevich, N.V. Menshutina, Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying. *J. Supercrit. Fluids.*, 2015, 106, 122-132.
56. J.S. Griffin, D.H. Mills, M. Cleary, R. Nelson, V.P. Manno, M. Hodes, Continuous extraction rate measurements during supercritical CO₂ drying of silica aerogel. *J. Supercrit. Fluids*, 2014, 94, 38-47.
57. C.A. Garcia-Gonzalez, I. Smirnova, Use of supercritical fluid technology for the production of tailor-made aerogel particles for delivery systems. *J. Supercrit. Fluids*, 2013, 79, 152-158.
58. C.A. Garcia-Gonzalez, M.C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, I. Smirnova, Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. *J. Supercrit. Fluids*, 2012, 66, 297-306.
59. J. Quiño, M. Ruehl, T. Klima, F. Ruiz, S. Will, A. Braeuer, Supercritical drying of aerogel: In situ analysis of concentration profiles inside the gel and derivation of the effective binary diffusion coefficient using Raman spectroscopy. *J. Supercrit. Fluids*, 2016, 108, 1-12.
60. L.M. Sanz-Moral, M. Rueda, R. Mato, Á Martín, View cell investigation of silica aerogels during supercritical drying: Analysis of size variation and mass transfer mechanisms. *J. Supercrit. Fluids*, 2014, 92, 24–30.
61. P. Wawrzyniak, G. Rogacki, J. Pruba, Z. Bartczak, Effective diffusion coefficient in the low temperature process of silica aerogel production. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 285, 50–56.
62. Y. Masmoudi, A. Rigacci, P. Ilbizian, F. Cauneau, P. Achard, Diffusion during the supercritical drying of silica gels. *Dry. Technol.*, 2006, 24, 1121–1125.
63. Y. Özbakir, C. Erkey, Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica aerogels. *J. Supercrit. Fluids*, 2015, 98, 153–166.
64. Z. Novak, Ž. Knez, Diffusion of methanol—Liquid CO₂ and methanol—Supercritical CO₂ in silica aerogels. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, 163–169.
65. M. Mukhopadhyay, B.S. Rao, Modeling of supercritical drying of ethanol-soaked silica aerogels with carbon dioxide. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2008, 83, 1101–1109.
66. Y. Özbakir, Z. Ulker, C. Erkey, Monolithic composites of silica aerogel with poly(methyl vinyl ether) and the effect of polymer on supercritical drying. *J. Supercrit. Fluids* 2014, 105, 108–118.
67. R. Mueller, S. Zhang, M. Klink, M. Bä, S. Vasenkov, The origin of a large apparent tortuosity factor for the Knudsen diffusion inside monoliths of a samaria-alumina aerogel catalyst: A diffusion NMR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 27481–27487.

68. E.L. Cussler, *Fundamentals of Mass Transfer. Diffusion*. Cambridge University Press: Cambridge, 2009, 237–273.
69. FKIT, predavanje “Brzina heterogeno-katalitičkih reakcija”, https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/predavanje_4_2020-21.pdf
70. A. Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi, Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *J. Mater. Process. Technol.*, 2008, 199, 10–26.
71. A.B. Jarzbski, J. Lorenc, Pore network connectivity and effective diffusivity of silica aerogels. *Chem. Eng. Sci.*, 1995, 50, 357–360.
72. C.E. Ashton, N. Mulders, A.I. Golov, Tortuosity of 4He films on aerogel. *AIP Conf. Proc.*, 2006, 850, 257–258.
73. L. Pisani, Simple Expression for the Tortuosity of Porous Media. *Transp. Porous Media*, 2011, 88, 193–203.
74. G.S. Armatas, Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks. *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61, 4662–4675.
75. A. Vignes, Diffusion in Binary Solutions. Variation of Diffusion Coefficient with Composition. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1966, 5, 189–199.
76. T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Binary diffusion coefficients of acetone in carbon dioxide at 308.2 and 313.2 K in the pressure range from 7.9 to 40 MPa. *Int. J. Thermophys.*, 2000, 21, 651–669.
77. T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Infinite-Dilution Binary Diffusion Coefficients of 2-Propanone, 2-Butanone, 2-Pentanone, and 3-Pentanone in CO₂ by the Taylor Dispersion Technique from 308.15 to 328.15 K in the Pressure Range from 8 to 35 MPa. *Int. J. Thermophys.* 2000, 21, 1279–1290.
78. I. Medina, Determination of diffusion coefficients for supercritical fluids. *J. Chromatogr. A*, 2012, 1250, 124–140.
79. A.P. Eaton, A. Akgerman, Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 923–931.
80. C.-H. He, Y.-S. Yu, New Equation for Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical and High-Temperature Liquid Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37, 3793–3798.
81. T. Funazukuri, C.Y. Kong, N. Murooka, S. Kagei, Measurements of Binary Diffusion Coefficients and Partition Ratios for Acetone, Phenol, alpha-Tocopherol, and beta-Carotene in Supercritical Carbon Dioxide with a Poly(ethylene glycol)-Coated Capillary Column. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 4462–4469.
82. F. Stüber, A.M. Vazquez, M.A. Larrayoz, F. Recasens, Supercritical Fluid Extraction of Packed Beds: External Mass Transfer in Upflow and Downflow Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 3618–3628.
83. J. Puiggené, M.A. Larrayoz, F. Recasens, Free liquid-to-supercritical fluid mass transfer in packed beds. *Chem. Eng. Sci.* 1997, 52, 195–212.
84. A. Kordikowski, A.P. Schenk, R.M. Van Nielen, C.J. Peters, Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents. *J. Supercrit. Fluids*, 1995, 8, 205–216.
85. J.C. De La Fuente Badilla, C.J. Peters, J. De Swaan Arons, Volume expansion in relation to the gas-antisolvent process. *J. Supercrit. Fluids*, 2000, 17, 13–23.
86. N.-W.Han, J. Bhakta, R.G. Carbonell, Longitudinal and lateral dispersion in packed beds: Effect of column length and particle size distribution. *AIChE J.*, 1985, 31, 277–288.
87. Z. Huang, X. Shi, W. Jiang, Theoretical models for supercritical fluid extraction. *J. Chromatogr. A*, 2012, 1250, 2–26.

88. A.M. Orlović, S. Petrović, D.U. Skala, Mathematical modeling and simulation of gel drying with supercritical carbon dioxide. *J. Serbian Chem. Soc.*, 2005, 70, 125–136.
89. A. Bouchard, N. Jovanović, W. Jiskoot, E. Mendes, G.J. Witkamp, D.J.A. Crommelin, Lysozyme particle formation during supercritical fluid drying: Particle morphology and molecular integrity. *J Supercrit Fluids*, 2007, 40, 293-307.
90. S. Zheng, X. Hu, A.R. Ibrahim, D. Tang, Y. Tan, J. Li, Supercritical fluid drying: classification and applications. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2010, 3, 230-244.
91. S.D.Ramamurthi, M. Ramamurithi, Aerogel matrix composites, WO1993006044, 1993.
92. R.S. Upadhye, S.A Henning, Production of hollow aerogel micro- spheres, US5227239, 1993.
93. P.R. Coronado, J.F. Poco, A method for rapidly producing micro- porous and mesoporous materials, US5686031, 1997.
94. H. Yokogawa, M. Yokoyama, K. Takahama, Y. Uegaki, Process of forming a hydrophobic aerogel, US5496527, 1996.
95. K. Tsubaki, T. Kamae, H. Yokogawa, M. Yokoyama, K. Sonoda, Optical fiber, US5790742, 1998.
96. B. Ziegler, N. Mronga, F. Teich, G. Herrmann, Hydrophobic silica aerogels, US5738801, 1998.
97. J.F. Poco, L.W. Hrubesh, A method of producing optical glass having a selected refractive index, WO1999047462, 1999.
98. N. Kawakami, Y. Fukumoto, K. Inoue, K. Suzuki, T. Kinoshita, K. Uehara, Method and apparatus for making aerogel film, US6364953, 2002.
99. B.M. Choudary, S.J. Vallabha, B.R. Reddy, L.K. Mannealli, M.M. Rao, K.K. Rao, V.R. Kondapuram, Process for the preparation of nanocrystalline zeolite beta, WO2004050555, 2005.
100. S. Mukherjee, R. Leung, K. Lau, Low dielectric materials and methods of producing same, US6890641, 2005.
101. W.E. Rhine, G.L. Gould, R. Begag, J.H. Sonn, D.L. Ou, Transparent assemblies with ormosil aerogels, US20060246806, 2006.
102. T. Miyazawa, Method for manufacturing laminated film, electro-optical device, method for manufacturing electro-optical device, organic electroluminescence device, and electronic appliances, US7025647, 2006.
103. X.D. Shen, X.B. Yi, S. Cui, Method for preparing nano Fe₃O₄/SiO₂ composite aerogel granule by supercritical process, CN101485969, 2009.
104. Y.H. Tang, A. Polli, C.J. Bilgrien, D.R. Young, W.E. Rhine, G.L. Gould, Aerogel-form composite, US20090029147, 2009.
105. J. Yamanis, Continuous production of fine particulate ceramics, WO1989003365, 1989.
106. C.E. Ford Jr., R.E. Johnson, D.J. St. Julien, Method for extrusion of powder mixtures using supercritical fluids, US5935514, 1999.
107. L. Liu, X.K. Li, S.D. Shen, Process for preparing ultrafine carbon powder, CN1248548, 2000.
108. T.M. Tillotson, L.W. Hrubesh, Metal-oxide-based energetic materials synthesis using sol-gel chemistry, WO2001094276, 2001.
109. D.J. Suh, T.J. Park, Y.H. Yoon, J.H. Kim, Nickel-alumina aerogel catalyst for carbon dioxide reforming of methane and the prepara- tion method thereof, US6355219, 2002.
110. A.E. Gash, J.H. Jr. Satcher, Method for producing high surface area chromia materials for catalysis, US20030202933, 2003.
111. J.H. Jr. Satcher, T.F. Baumann, Metal-doped organic gels and method thereof, US20030216482, 2003.

112. B.M. Choudary, S.J. Vallabha, B.R. Reddy, L.K. Mannepalli, M.M. Rao, K.K. Rao, V.R. Kondapuram, Process for preparing and self-assembling property of nanobinary and ternary oxy/hydroxides, US20050238569, 2005.
113. J.M. Yang, J.P. Li, X.P. Bao, P. Chen, H.Q. Zhang, Lanthanum of yttrium doped aluminum zinc oxide powder and codeposition- supercritical fluid drying method for preparing the same, CN1569737, 2005.
114. D.J. Suh, T.J. Park, Y.H. Yoon, J.S. Choi, Vanadia-titania aero-gel catalysts, preparing method of the same and oxidative destruction of chlorinated aromatic compounds using the same, US20090202420, 2009.
115. Y. Cao, L. Chen, J. Zhu, Y.M. Liu, K.N. Fan, Preparation process of nanometer crystal titania aerogel with high photocatalysis activity, CN1810356, 2006.
116. M.G. Kanatzidis, S. Bag, Semiconducting aerogels from chalcogenido clusters with broad applications, WO2008109611, 2008.
117. Q.Z. Yang, B. Zhang, Y.X. Zhao, Spinelle ferrite aerogel and preparation method thereof, CN101224982, 2008.
118. H. Jensen, E. Sogaard, S.B. Iversen, Method and apparatus for production of a compound having submicron particle size and a compound produced by the method, US20080026929, 2008.
119. J.R. Jr. Elliott, G. Srinivasan, M. Dhanuka, R. Akhaury, Microcellular forms, US5252620, 1993.
120. K. Takahama, M. Yokoyama, T. Sako, Method of fabricating a porous clay composite including inorganic particles with metal particles deposited thereon, US5264404, 1993.
121. L. Bouteiller, Method for obtaining composite materials based on cross-linked polymer and fluid molecules, comprising a step of drying in supercritical phase, US5605727, 1995.
122. L.T. Ganham, Absorbent structure comprising a microbial polysaccharide and a process of making the same, US5914183, 1999.
123. P. Michel, F. Eric, Process and equipment for drying a polymeric aerogel in the presence of a supercritical fluid, US5962539, 1999.
124. E. Tokunaga, T. Makino, M. Fujimoto, Method for producing crosslinked vinyl resin porous body, JP2002356508, 2002.
125. T.F. Baumann, J.H. Jr. Satcher, A.E. Gash, Preparation of hydrophobic organic aerogels, US20050027027, 2005.
126. E. Tokunaga, Method for manufacturing resin porous product, JP2003055496, 2003.
127. J.K. Lee, G.L. Gould, Microporous polydicyclopentadiene-based aerogels, US20060229374, 2006.
128. M.G. Kanatzidis, S. Bag, Semiconducting aerogels from chalcogenido clusters with broad applications, US20080241050, 2008.
129. D.J. Suh, T.J. Park, Y.W. Suh, Y.H. Yong, Y.J. Kim, Carbon aerogels for supercapacitors and method for manufacturing the same, WO2009057902, 2009.
130. T. Joboji, T. Yamamoto, T. Nakata, Electrode and membrane electrode assembly of fuel cell, US20090011319, 2009.
131. L. Saferstein, G. Serafica, Cellulose oxidation by nitrogen dioxide in a perfluorinated tertiary amine solvent, US7645874, 2010.
132. M.A. Douglas, R.M. Wallace, Method of unsticking components of micro-mechanical devices, US5482564, 1996.
133. E.J. Bergman, I. Sharp, C.P. Meuchel, H.F. Woods, Method and apparatus for high-pressure wafer processing and drying, WO2001051866, 2001.
134. I. Hideo, Supercritical drying method and device, JP3494939, 2004.
135. J.P. de Young, J.B. McClain, S.M. Gross, Processes for cleaning and drying microelectronic structures using liquid or supercritical carbon dioxide, US6562146, 2003.

136. N. Kawakami, K. Suzuki, K. Iijima, T. Tanaka, Y. Nagase, K. Masuda, M. Yamagata, Process for drying an object having microstructure and the object obtained by the same, US20030183251, 2003.
137. J.F. Gorrell, G.S. Nielsen, Micromachined component and method of manufacture, US6811714, 2004.
138. M.A. Biberger, P.E. Schilling, Method of depositing metal film and metal deposition cluster tool including supercritical drying/cleaning module, US20040229449, 2004.
139. H. Takasu, T. Iwatani, K. Miyazawa, S. Takahori, Microstructure drying treatment method and its apparatus and its high pressure vessel, US6920703, 2005.
140. C.J. Arena-Foster, A.W. Awtrey, N.A. Ryza, P. Schilling, Drying resist with a solvent bath and supercritical CO₂, US6928746, 2005.
141. K. Saga, H. Watanabe, T. Azuma, Process for producing structural body and etchant for silicon oxide film, US7670496, 2010.
142. T. Shigeru, Method of processing microstructure and apparatus thereof, JP2006332215, 2006.
143. C.Y. Xu, M. Korzenski, T.H. Baum, A. Borovik, E.G. Ghenciu, Compositions and methods for drying patterned wafers during manufacture of integrated circuitry products, US7011716, 2006.
144. Q.B. Li, Y.P. Jing, D.P. Chen, Y. Ou, T.C. Ye, Carbon dioxide supercritical drying device, CN101275806, 2007.
145. H. Tomita, L. Ji, H. Okuchi, T. Koide, H. Iimori, H. Hayashi, Substrate treatment apparatus and substrate treatment method, US20100044343, 2010.
146. G. Ulrich, Process for degerminating and drying, WO1995012325, 1995.
147. R.E. Sievers, U. Karst, Methods for fine particle formation., EP0677332, 1995.
148. T.L. Vu, P. Binh, Preservation of bioactive materials by spray drying, WO2003087335, 2003.
149. R.B. Gupta, P. Chattopadhyay, Method of forming nanoparticles and microparticles of controllable size using supercritical fluids with enhanced mass transfer, US6620351 2003.
150. E. Reverchon, Micronized pharmaceuticals, EP1263412, 2002.
151. G. Winter, M. Wiggernhorn, H. Pellikaan, Preparation of powders containing colloidal particles, WO2007065716, 2007.
152. M.A. Rodrigues, J. Li, H. Matos, E.G. de Azevedo, Particles from AIS antisolvent induced suspension, PT103819, 2007.
153. G.M. Westhoff, K.M.V. Ten, A.T. Poortinga, Preparing dried particles using a supercritical medium, WO2007097626, 2007.
154. J. Li, K.B. Xiong, Y.Z. Su, Method for obtaining solid particles from water solution by utilizing supercritical carbon dioxide, CN101444709, 2009.
155. L.X. Huang, C.Z. Wang, C.H. Liao, Method for preparing ginkgo leaf extract powder using supercritical liquid desiccation and device thereof, CN101433562, 2009.
156. J. Baldyga, R. Czarnocki, B.Y. Shekunov, K.B. Smith, Particle formation in supercritical fluids—scale-up problem, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2010, 88, 331-341.
157. J.M. del Valle, Extraction of natural compounds using supercritical CO₂ : going from the laboratory to the industrial application, *J. Supercrit. Fluids*, 2015, 96, 180-199.
158. W.W.F. Leung, Y. Ren, Scale-up on mixing in rotating microchannel under subcritical and supercritical operating modes, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2014, 77, 157-172.
159. P.Yu. Tsygankov, I.I. Khudeev, A.E. Lebedev, E.A. Lebedev, N.V. Menshutina, Lab scale high-pressure equipment for supercritical drying. *Chemical Engineering Transactions.*, 2018, 70, 887-882.

160. Applied Separations, <https://appliedseparations.com> , pristup 14.8.2024.
161. WATERS, <https://www.waters.com/nextgen/en.html> , pristup 14.8.2024.
162. NATEX, <https://www.natex.at> , pristup 14.8.2024.
163. EXTRATEX, <https://www.extratex-sfi.com> , pristup 14.8.2024.
164. AMAR, <https://amarequip.com> , pristup 14.8.2024.