

Kapitola 8: Extrakce. Sušení

EXTRAKCE

Extrakce je separační metoda založená na předpokladu, že jedna nebo více kapalných nebo pevných látek, které chceme separovat, se rozpouští v kapalině, která se s původní směsí nemísí, nebo se mísí jen omezeně.

Používá se v chemickém, petrochemickém, farmaceutickém a potravinářském průmyslu.

Studenti si jistě dokáží představit řadu příkladů z jednotlivých průmyslových odvětví.

V poslední době se často používá tzv. superkritická extrakce, kdy se místo kapalného extrakčního činidla používá plyn v nadkritickém stavu.

Proces, při kterém se extrahuje pevná látka kapalinou se označuje jako *vyluhování*. Typickým příkladem použití je extrakce léčivých látek z rostlin ve farmaceutickém průmyslu.



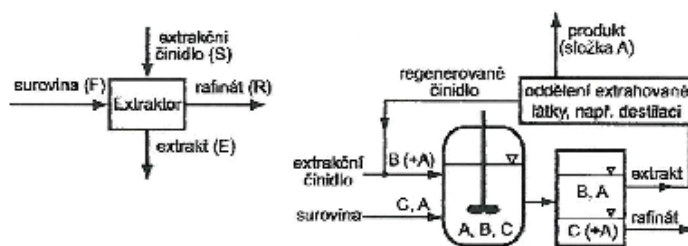
Pojmy:

- extrahovaná látka
- rozpouštědlo ve kterém je extrahovaná látka rozpuštěná (v případě extrakce z tuhé fáze je to inertní součást tuhé fáze)
- extrakční činidlo
- extrakt, rafinát

Označíme:

- A – extrahovaná složka (ta, kterou chceme separovat z původní směsi)
- C – původní rozpouštědlo (v případě extrakce z pevné fáze inert)
- F – surovina (obsahuje A a C)
- S – extrakční činidlo
- B – přidávané rozpouštědlo, tvoří složku S (v případě, že používáme regenerované rozpouštědlo je v S obsažena i složka A)
- E – extrakt (převážně přidávané rozpouštědlo B a extrahovaná složka A
- R – rafinát, převážně původní rozpouštědlo C (resp. inert pevné fáze)

Extrakce kapalina – kapalina s dokonale nemísitelnými rozpouštědly:



Obr. 13.1: Princip kapalinové extrakce

předpoklady

- vsádkový proces, dvě varianty
 - o jednostupňový
 - o vícestupňový s opakovaným přívodem čerstvého rozpouštědla
- obě fáze jsou po skončení procesu vzájemně v rovnováze
- obě fáze jsou po skončení procesu dokonale separovány
- základní komponenty obou fází - rozpouštědlo a extrakční činidlo nemohou přecházet do druhé fáze

Surovina F a extrakční činidlo se smíchají v extraktoru. Po předepsané době kontaktu se oddělí extrakt E od rafinátu R.

Z extraktu se separovaná složka A získá např. odpařením rozpouštědla, rozdestilováním směsi, ...

Fázová rovnováha sloužící k popisu procesu extrakce udává vzájemnou rozpustnost všech tří složek A, B, C. Předpokládáme vzájemnou nerozpustnost složek B a C, rovnováha určuje rozdělení extrahované složky A mezi původní rozpouštědlo C a přidávané rozpouštědlo (extrakční činidlo) B.

Rovnovážná data se dají nalézt v odborné literatuře, nebo se dají naměřit experimentálně.

Způsob vyjádření fázové rovnováhy:

- y = molární (u - hmotnostní) zlomek extrahované složky v extraktu (obsahuje extrakční činidlo a extrahovanou složku)
- x = molární (w - hmotnostní) zlomek extrahované složky v rafinátu (obsahuje původní rozpouštědlo resp. inertní (nerozpustnou) tuhou fázi)

Častěji se používá hmotnostní vyjádření, takže budeme používat u resp. w , nebo U a W při použití vyjádření pomocí relativních hmotnostních zlomků (*studenti zapátrají ve své paměti – co je relativní zlomek*)

Naměřená rovnovážná se prezentují v tabulkové formě, nebo přepočítána na funkční závislost

$$u^* = f(w^*), \quad * \text{značí rovnovážná data}$$

Bilance jednostupňové extrakce:

Budeme uvažovat nejjednodušší příklad, jednostupňová extrakce, nemísitelná rozpouštědla.

- látková bilance, molární zlomky x, y
- *předpoklad* extrakční činidlo neobsahuje extrahovanou složku A ($y_{S1}=0$)
- bilancovaný systém -

..

extrahované složky A

$$n_F x_F = n_{E1} y_1 + n_{R1} x_1$$

extrakčního činidla B

$$n_{S1} = n_{B1} = n_{E1} (1 - y_1)$$

rozpouštědla C

$$n_F (1 - x_F) = n_{R1} (1 - x_1) = n_C$$

Zadáno:

- množství a složení nástřiku n_F, x_F
- množství extračního činidla n_{S1}

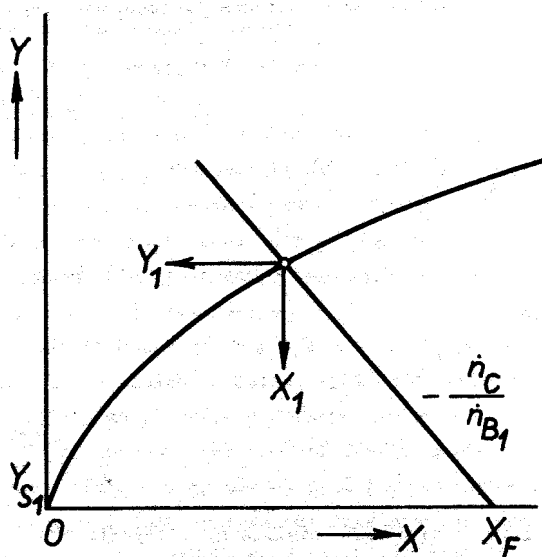
zbývají čtyři neznámé, máme tři rovnice.

Dodatečný vztah – rovnováha $y=F(x)$, ve formě rovnovážného využijeme při grafickém řešení.

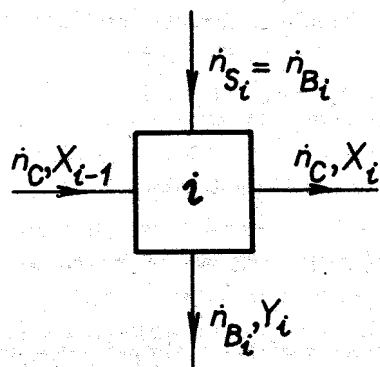
Úpravami (vyjádření pomocí relativních zlomků) dostaneme

$$Y_1 = X_1 + (n_C/n_{B1}) X_F$$

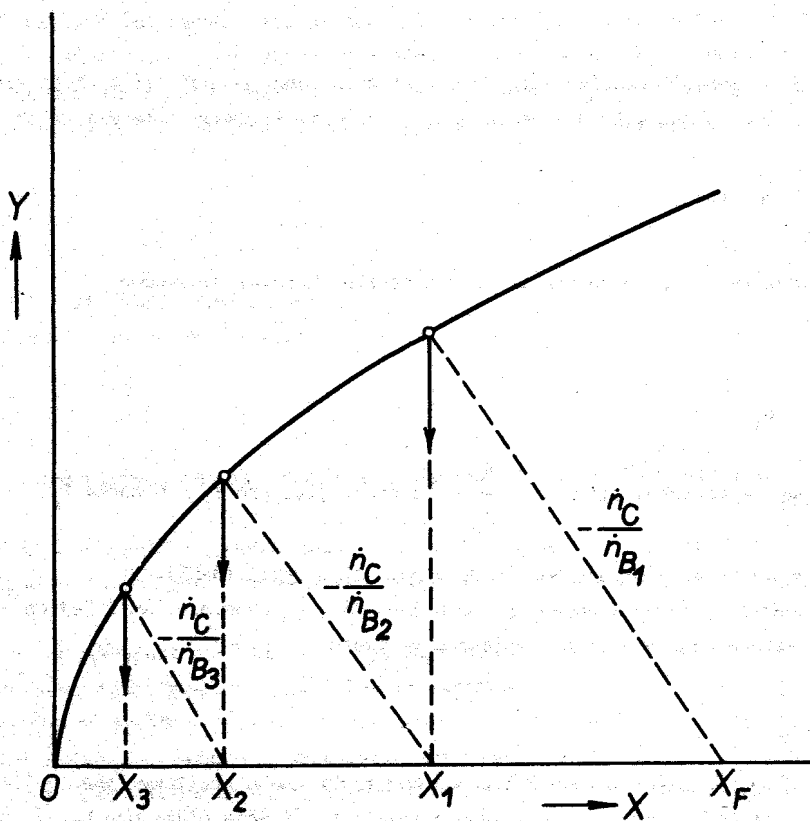
Rovnice přímky, směrnice $-(n_C/n_{B1})$, pro $Y_1=0$ prochází bodem X_F



Obr. 3-15 Grafické řešení jednostupňové extrakce s nemísitelnými rozpouštědly



Obr. 3-16 Opakovaná extrakce - i-tý člen



Obr. 3-17 Grafické řešení opakované extrakce

Na předcházejících obrázcích je znázorněno grafické řešení, na prvním obr. řešení jednostupňové extrakce.

Na dalších obrázcích je znázorněn případ opakované extrakce, to znamená k původní násadě se postupně přidávají další dávky čerstvého extrakčního činidla.

Extrakce z tuhé fáze / vyluhování:

- neplatí předpoklad dokonalé nemísitelnosti
- tuhá fáze porézní, nelze dokonale oddělit tuhou a kapalnou fází.

Do bilancí se zavádí parametr ε = kg extrakčního činidla/kg inertu tuhé fáze.

Farmacie, léčivé rostliny, živočišné tkáně

Potravinářství

Historie - barvářství

Extrahovaná látka – součást stavby rostlinné/živočišné tkáně

Transport na povrch – extrakce do rozpouštědla

Intenzifikace –

- mechanické narušení – mletí, řezání
- vlhčení / bobtnání (narušení buněčných stěn)

Způsoby provedení:

- macerace
- digesce (za tepla)
- perkolace

Macerace: předvlhčený materiál se v extraktoru převrství rozpouštědlem, extrakčním činidlem a ponechá se stanovenou dobu vyluhovat.

Macerace může být jednostupňová nebo vícestupňová, v tomto případě se extrakční činidlo periodicky obměňuje.

Digesce proces probíhá za tepla.

Perkolace: předvlhčený materiál se nejdříve maceruje a po určité době se začne extrakční činidlo odpouštět a zároveň se připouští rozpouštědlo čerstvé.

Tato metoda se může provozovat jako vsádkový nebo kontinuální proces (karuselový extraktor).

Superkritická extrakce:

Velmi zjednodušeně: tato metoda využívá vlastností plynů v tzv. nadkritické oblasti (SFC), tj. že plyn se za těchto podmínek (tlak, teplota) chová jako kapalina, může se tedy využít jako extrakční činidlo.

Z extraktu se po uvolnění tlaku získá přímo extrahovaná látka.

http://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=10146521&xcid=x3105&locale=en_CZ

Využití:

- Farmacie – nejen jako izolace, ale technologie využívající SCF's i pro získávání látek se specifickou distribucí velikosti částic.

- Potravinářství:

- různé technologie od.... (káva bez kofeinu, sušený žloutek bez cholesterolu, ...),
- extrakty z koření
- chmelový extrakt – (velký byznys)

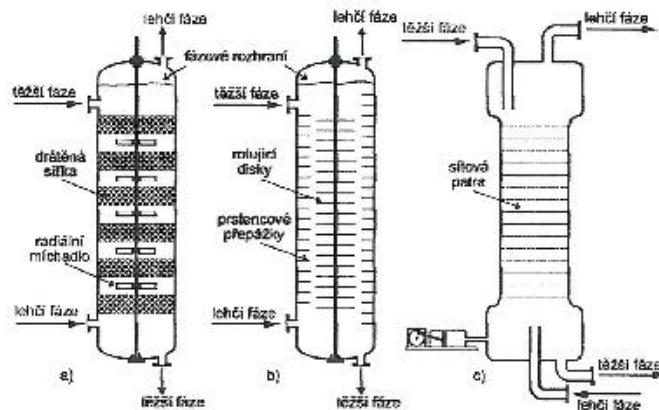
(globalizovaný světový trh – nepřevážíme velké objemy chmele, koření, ... ale malé objemy extraktů)

Zařízení:

- kapalina – kapalina
 - o vsádkové: míchaná nádoba, nejdříve se obě nemísitelné kapalné fáze smíchají, pak se nechají rozdělit
 - o kontinuální

13.1. ZAŘÍZENÍ PRO EXTRAKCI

211



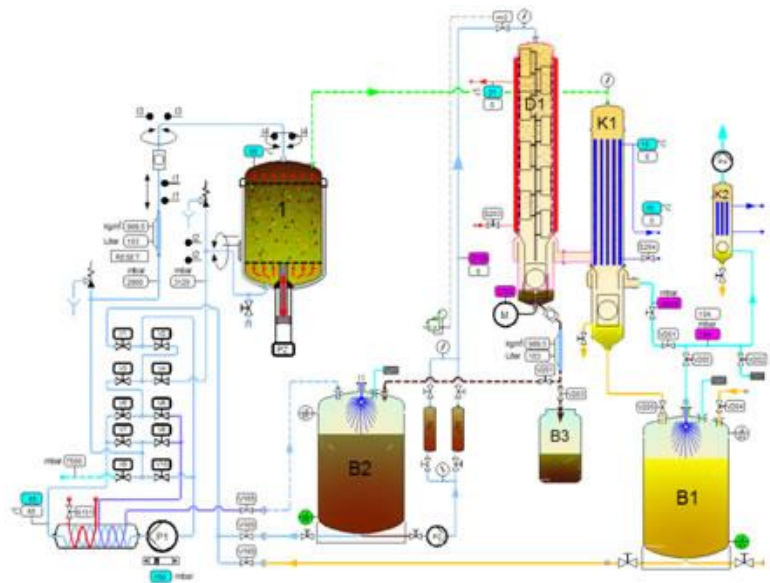
Obr. 13.3: Kolonové extraktory: a) Scheibel, b) RDC, c) pulsatní

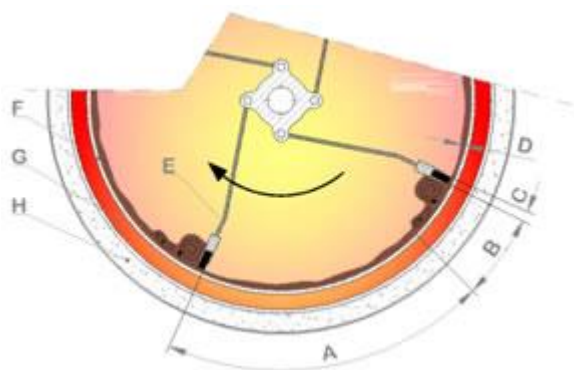
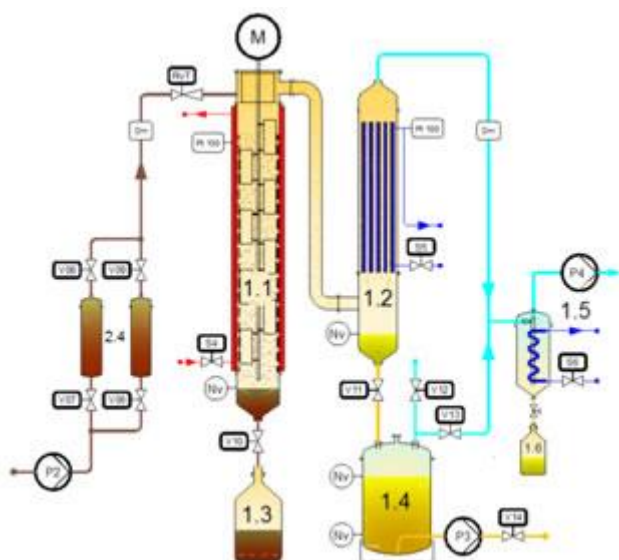
- tuhá látka kapalina
 - vsádkové
 - kontinuální

Příklad: Zařízení fy Samtech Extraktionstechnik GmbH

www.samtech.at/en/index.php

Kompletní zařízení, vsádková
extrakce ,
regenerace rozpouštědla.





K regeneraci rozpouštědla je použita filmová odparka se stíraným filmem

SUŠENÍ

- obecně děj, při kterém se odstraňuje kapalina obsažená v materiálu
- odstraňovaná kapalina = vlhkost, materiál který sušíme = vlhký materiál

možnosti:

- mechanický: filtrace, odstředování, lisování
- fyzikálně – chemický: extrakce, absorpce
- tepelný: odpařování, kondenzace

k odpaření kapaliny z pevného materiálu je nutné dodat energii, podle toho

- kontaktní
- mikrovlnné – energie
- radiační – infračervené záření
- konvekční

V technologiích výroby čistých chemikálií resp. léčivých látek se nejčastěji využívají kontaktní nebo konvenční způsoby ohřevu.

Kontaktní – potřebná tepelná energie se dodává vedením, např. sušený materiál se umístí na vyhřívané plochy

Konvekční – sušený materiál je v přímém kontaktu se sušeným materiálem, cirkulující ohřátý vzduch, teplovzdušné sušárny.

Podle režimu sušení rozlišujeme vsádkové sušárny a kontinuální sušárny.

Sušený materiál je buď v klidu nebo promíchávaný.

značení: A - odpařovaná kapalina, vlhkost

B - suchý plyn

C - suchá tuhá látka

Vlastnosti vlhkého vzduchu, vlhký teploměr

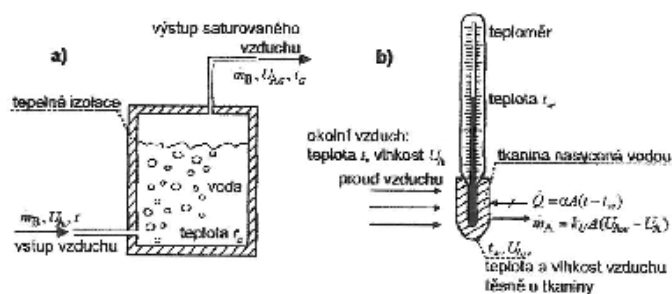
Teorie sušení rozpracovaná na systémy odpařovaná kapalina = voda, sušící plyn = vzduch

Opakování z fyzikální chemie:

Pojmy: teplota adiabatického nasycení,

Teplota vlhkého teploměru

Vlhkosti vzduchu: $U_A = m_A / m_B$



Obr. 15.1: Psychrometry a) teploty adiabatického nasycení, b) teploty vlhkého teploměru.

Vlastnosti sušeného materiálu:

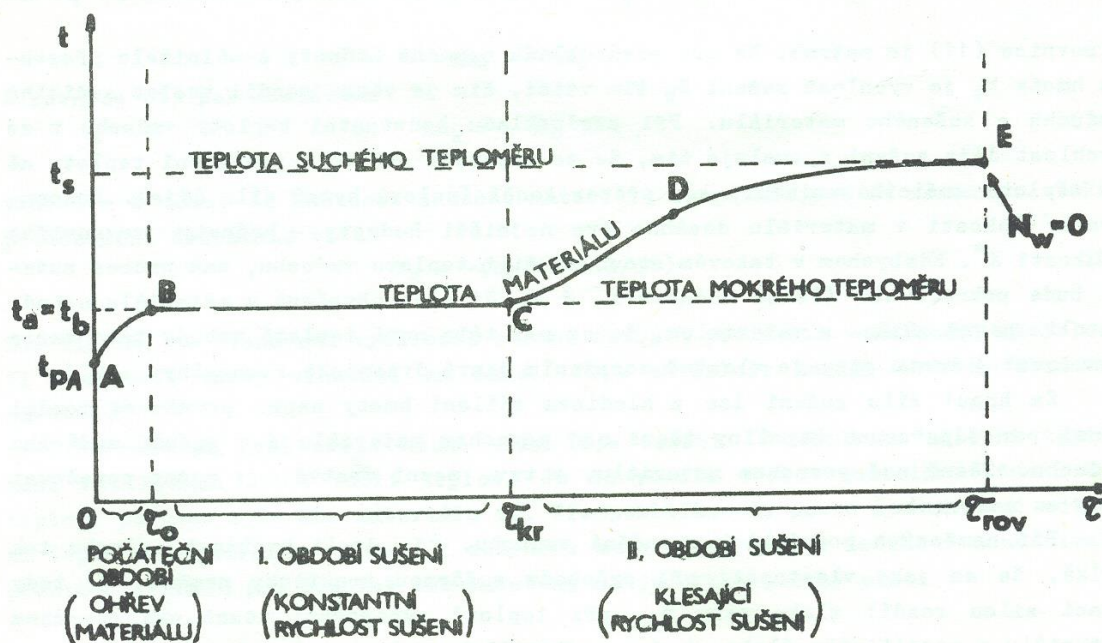
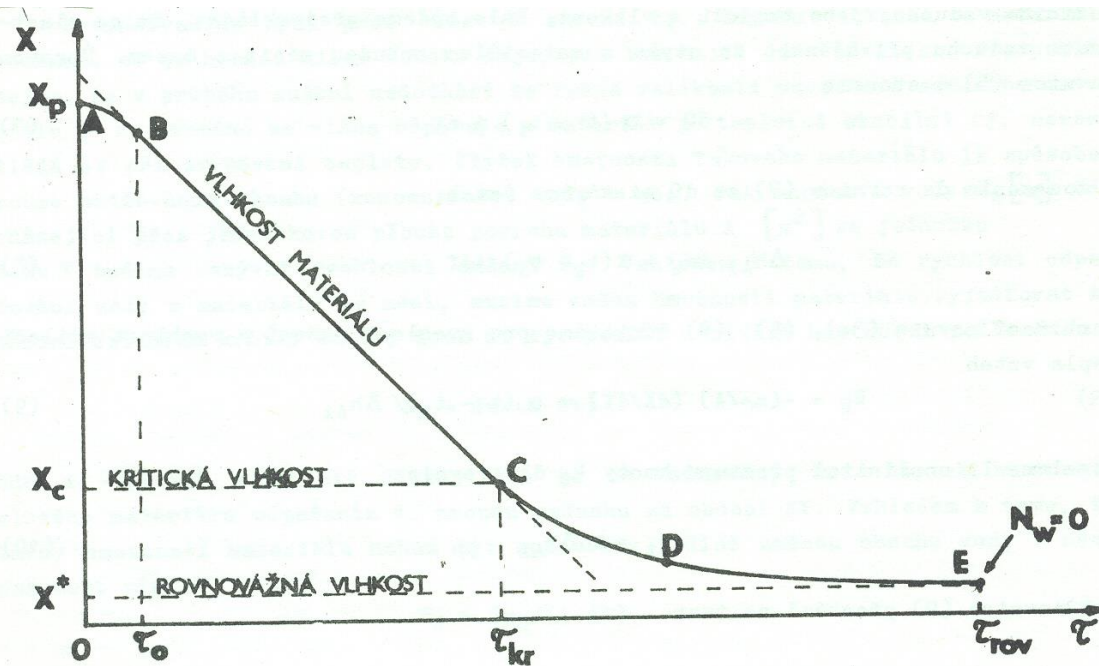
vlhkost materiálu

$$W_A = m_A / m_C$$

Různá kritéria dělení vlhkosti:

- nevázaná: jen energii na odpaření,
- vázaná: kapilární efekt, adsorpce, chemicky. Navíc energie na porušení vazby
- volná: lze za daných podmínek odstranit
- rovnovážná: při daných podmínkách v materiálu zůstává, je závislá na vlastnostech sušícího vzduchu a sušeného materiálu

Popis průběhu sušení



Obr. 12-1 : Kvalitativní průběh závislosti obsahu vlhkosti v materiálu X a teploty t na době sušení τ

Provedme nyní kvalitativní popis procesu sušení. Pro jednoduchost si představme, že budeme sušit jen jednu porézní částici vznášející se v proudu sušícího vzduchu, který bude mít neměnné parametry (teplota, vlhkost) a bude proudit kolem částice konstantní rychlostí, třeba směrem vzhůru a rychlostí rovnou právě sedimentační rychlosti částice. Budeme dále předpokládat, že částice obsahuje jak nevázanou, tak vázanou vodu a materiál částice je celý pokryt tenkou vrstvou vody. Počáteční vlhkost částice má hodnotu X_p a teplota částice na počátku našeho děje je t_p . Z našeho hlediska je děj sušení periodický (alespoň tak to budeme v laboratoři provádět), takže si představíme, že v okamžiku $\tau = 0$ hodíme takovou částici s výše popsánými parametry (X_p , t_p) do proudu vzduchu s parametry ($t > t_p$ a $Y_A < Y_{A1}$). Začne probíhat proces sušení. Pokud bychom měli možnost zjišťovat vlhkost částice a její teplotu v závislosti na čase, pak bychom kvalitativně dospěli k průběhům, které jsou zobrazeny na obr. 12-1.

Celý děj sušení lze rozdělit na tři období.

1. Počáteční období

Jakmile vznikne gradient teploty, částice se začne ohřívat z původní teploty t_p na teplotu vyšší, zároveň se z povrchu částice začne odpařovat vlhkost. Hybné síly dějů sdílení tepla a hmoty budou nenulové a začne klesat hodnota koncentrace vlhkosti v částici z hodnoty X_p na hodnotu nižší po úseku křivky sušení ($X = X(\tau)$) od bodu A k bodu B. Odpařováním vody z povrchu se bude zpomalovat proces nahřívání částice, neboť na odpaření se spotřebovává teplo dodávané ze sušícího vzduchu. Toto počáteční období je poměrně krátké.

2. I. období sušení (období konstantní rychlosti sušení)

Opustili jsme částici v podmínkách odpovídajícím bodu B na obou částech obr. 12-1. V tomto bodě dosáhla částice teploty adiabatického nasycení (pro systémy voda - vzduch je tato teplota rovna teplotě mokrého teploměru - viz literatura¹). V tomto stavu se teplota částice nebude měnit a všechno teplo dodávané sušícím vzduchem se bude spotřebovávat na odpařování nevázané vody z částice. Hybné síly v rovnicích (11), (12) a (13) budou neměnné a tudíž i rychlost sušení N_W bude konstantní ($dX/d\tau = \text{konst.}$; $X = X(\tau)$ je přímka). Tanze par vlhkosti nad povrchem materiálu bude v tomto období stejně velká jako tenze par nad čistou vodou o stejné teplotě t_a . Přesouváme se postupně z bodu B do bodu C křivky sušení. Hodnota vlhkosti v tomto bodě je rovna kritické vlhkosti X_C .

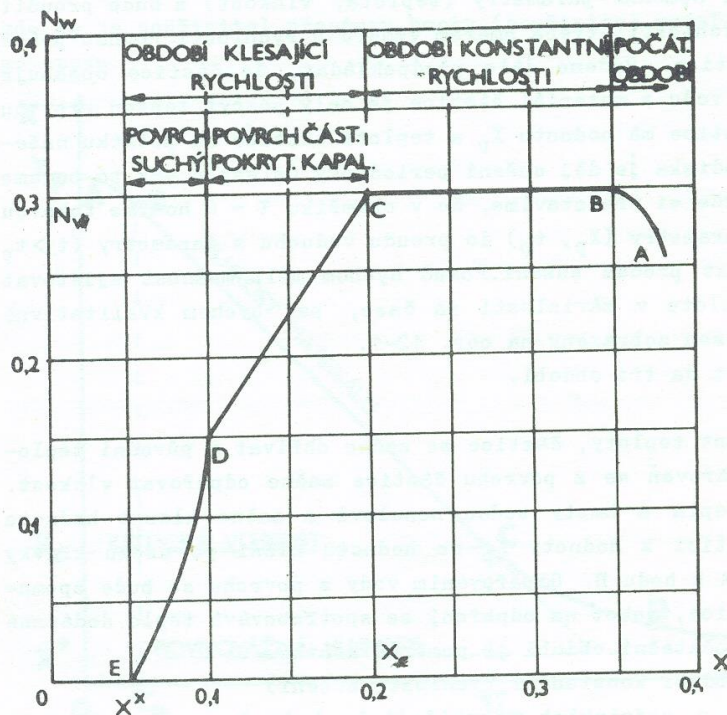
3. II. období sušení (období klesající rychlosti sušení)

V okamžiku dosažení bodu C vyschne první část povrchu sušené částice a rychlost sušení se začne snižovat. Částice sama se začne ohřívat a její teplota se zvýší nad teplotu mokrého teploměru. Tím klesá hybná síla děje sdílení tepla a zpomaluje se i sdílení hmoty (snižují se hodnoty p_{A1} a Y_{A1}). V bodě E dosáhne teplota částice teploty sušícího vzduchu t_g a vlhkost částice je rovna rovnovážné vlhkosti X^* . Děj sdílení tepla a hmoty se zastavuje $N_W = 0$, částici nelze v daném prostředí vysušit více.

Tyto zákonitosti, které jsme popsali pro jednotlivou částici platí i pro soubory částic tj. sypké materiály.

V I. období sušení závisí rychlost sušení na teplotě, vlhkosti a hmotnostním průtoku vzduchu, ale nezávisí na druhu, výšce vrstvy a okamžité vlhkosti materiálu.

Křivku sušení tj. závislost $X = X(\tau)$ je prakticky vždy pro daný materiál a podmínky sušení nutno stanovit experimentálně. Z takto získané závislosti je možno určit závislost rychlosti sušení na obsahu vlhkosti v materiálu (křivka rychlosti sušení $N_W = N_W(X)$). Ukázka typického průběhu této křivky je na obr. 12-2.



Obr. 12-2 :Závislost rychlosti sušení na obsahu vlhkosti materiálu (křivka rychlosti sušení)

Zde můžeme opět rozlišit tři období sušení tj. počáteční, I. a II. období sušení. V I. období tzv. období konstantní rychlosti sušení nabývá rychlost sušení N_W nejvyšší hodnoty pro dané podmínky sušení nezávisle na vlastnostech materiálu.

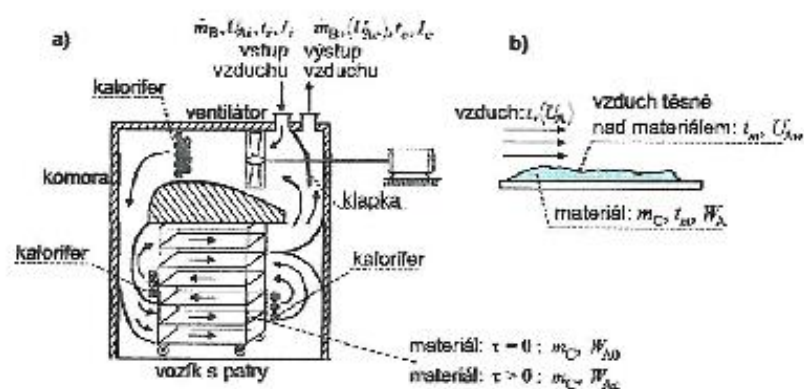
né teplo vzduchu.

Druhy sušáren:

Schematické znázornění některých typů sušáren:

Periodická konvekční sušárna:

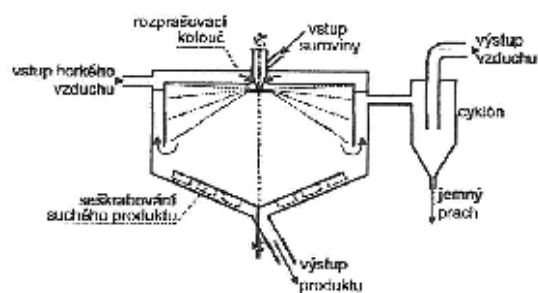
Sušený materiál – vsádkově
Sušící vzduch - kontinuálně



Obr. 15.6: a) Komerová vsádková sušárna. b) Schéma sušení materiálu ve vsádkové sušárně

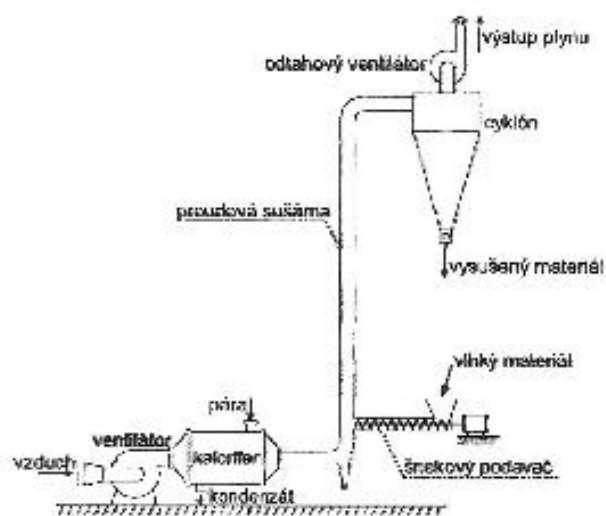
Rozprašovací sušárna

- kontinuální, konvekční



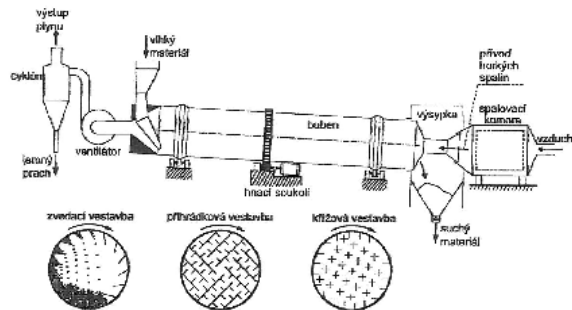
Obr. 15.13: Rozprašovací síť.

Proudová sušárna:



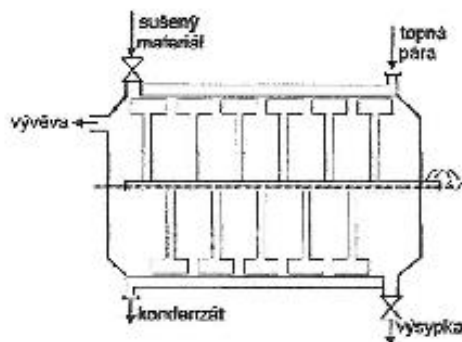
Obr. 15.14: Proudové pneumatická sušárna.

Rotační bubnová sušárna:



Obr. 15.12: Rotační bubnová sušárna a tři ukázky vestavby bubnu.

Lopatková sušárna:



Obr. 15.15: Lopatková sušárna.

Další ukázky sušáren:

Typy sušáren používané při výrobě API:

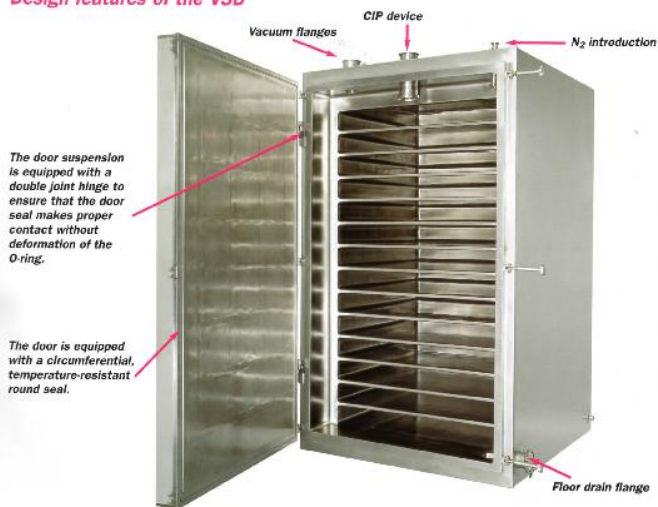
- zařízení omezující manipulaci obsluhy s produktem, sušící filtr, sušící odstředivka
SULTRADE, WALDNER – nádoba sušárny jako kontejner
- vakuové sušárny:
 - o skříňové,
EUROVENT (Každá police zvlášť)
ITALVACUUM
PINK, kombinace teplovzdušná vakuová,
 - o míchané
ROSENMUND
ITALVACUUM, planetární systém

- teplovzdušné
PINK, uzavřený okruh, snížení VOC

Příklady sušárny fy PINK:

a) vakuová sušárna, kontaktní, vyhřívané police. Vakuová sušárna s izolátorem (rukávovým boxem) pro pracování vysoce účinných léčivých látek.

Design features of the VSD



Open Drying Oven with Charging Cart

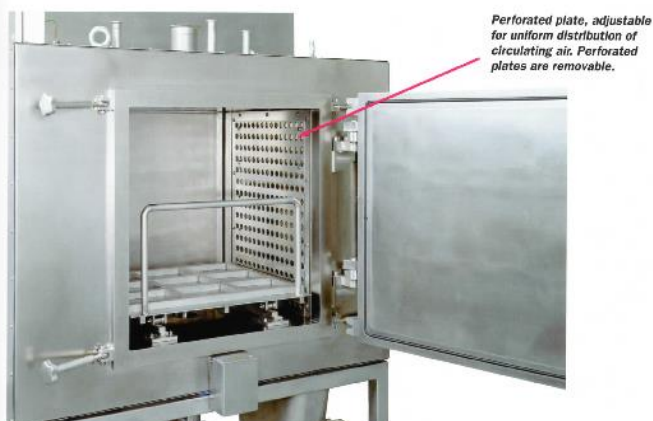
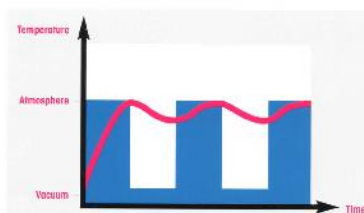


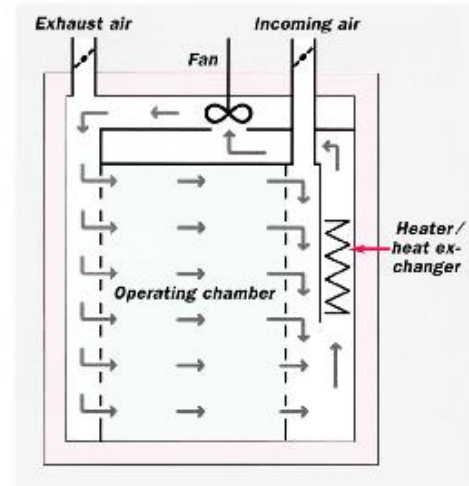
Diagram for combination vacuum and circulating air operation

Temperature curve at product
Pressure curve in vacuum chamber



Kombinace vakuové a teplovzdušné sušárny: materiál se vyřeje cirkulujícím teplým vzduchem a pak se prostor sušárny vyvakuuje. Tent cyklus se opakuje.

Teplovzdušná sušárna



Teplovzdušná sušárna se systémem regenerace rozpouštědla

Display of the Circulating Air Drying Oven with External Solvent Recovery

