



Seminar Ia - 1. letnik, II. stopnja

# **SUPERKRITIČNE TEKOČINE**

Avtorica: Manca Mrvar

Mentor: Dr. Gregor Skačej

Ljubljana, december 2012

## **Povzetek**

V seminarju bomo si bomo pogledali lastnosti superkritičnih tekočin ali fluidov. Najprej bomo obravnavali fazne diagrame. Pogledali si bomo področje, ki ga predstavljajo superkritične tekočine. Sledil bo pregled najpomembnejših fizikalnih lastnosti superkritičnih tekočin, za boljše razumevanje pa jih bomo primerjali z lastnostmi tipičnih tekočin in plinov. Na koncu bomo pojasnili še, katere lastnosti pretehtajo pri izbiri med superkritičnimi tekočinami in drugimi snovmi za uporabo v kemijskih laboratorijih in pri industrijskih postopkih.

# Kazalo

1	Uvod.....	3
2	Fazni diagrami .....	3
2.1	Splošna plinska in Van der Waalsova enačba .....	4
2.2	Clapeyronova in Clausius-Clapeyronova enačba.....	5
2.3	Kritična točka.....	5
3	Lastnosti superkritičnih tekočin.....	6
3.1	Gostota in topnost.....	6
3.2	Viskoznost.....	8
3.3	Stisljivost.....	8
3.4	Toplotna prevodnost.....	9
3.5	Masni pretok in difuzijski koeficient .....	10
4	Uporaba superkritičnih tekočin.....	12
4.1	Ekstrakcije .....	12
4.1.1	Dekofeinizacija .....	13
4.2	Ostala področja uporabe superkritičnih fluidov.....	13
5	Zaključek.....	14
6	Literatura.....	15

# 1 Uvod

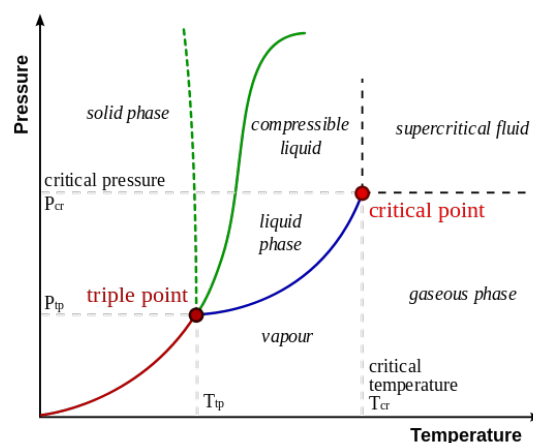
S superkritičnimi tekočinami se povprečen človek v življenju nikoli ne sreča. V naravi superkritičnih tekočin ali fluidov praktično ni, nahajajo se le v oddaljenih, ekstremnih razmerah, kamor ljudje ne zahajamo. Superkritično vodo najdemo ob nekaterih podvodnih vulkanih, ki ležijo globoko pod morskno gladino, kjer je tlak zelo visok. Ob izbruhu vulkana se voda segreje na visoko temperaturo in tako pride do nastanka superkritičnega fluida. Znano je, da se superkritične tekočine pojavljajo tudi v atmosferah nekaterih planetov, ki imajo ugodne pogoje za njihov nastanek (npr. v atmosferi Venere) [1].

Na drugi strani pa se superkritične tekočine pogosto uporabljajo v kemijskih laboratorijih in različnih proizvodnih postopkih. Imajo posebne lastnosti, zaradi katerih se razlikujejo od "navadnih" tekočin in plinov, zato se uporabljajo na zelo različnih področjih dela.

Glede na to, da se o superkritičnih fluidih na fakultetah praktično ne uči, imajo pa nekatere zanimive fizikalne lastnosti, sem se odločila, da jih bom v seminarju podrobneje predstavila.

## 2 Fazni diagrami

Enokomponentni fazni diagrami prikazujejo pogoje, kjer imamo različna agregatna stanja snovi.



Slika 1: Preprosti fazni diagram za enokomponenten sistem, odvisnost tlaka od temperature (izparilna krivulja - med kapljevino in plinom, talilna krivulja - med trdnim in tekočim agregatnim stanjem, sublimacijska krivulja - med trdnim in plinastim agregatnim stanjem) [2].

Iz faznega diagrama vidimo, da se izparilna krivulja v neki točki konča. Imenujemo jo kritična točka. Nad to točko se nahaja območje superkritičnih tekočin ali fluidov. Preko tega področja lahko med tekočo in plinasto fazo prehajamo brez faznega prehoda.

S približevanjem kritični točki se manjša razlika v molski prostornini plinaste in tekoče faze. Manjša se tudi razlika v gostoti in drugih fizikalnih lastnostih (stisljivost, toplotna prevodnost, viskoznost, ...). Ko pridemo do kritične točke, se meja med plinom in tekočino popolnoma zabriše. Dobimo fluidno fazo, ki ima nekatere lastnosti bolj podobne plinom, druge pa bolj podobne tekočini. Do tega pojava lahko pride zato, ker sta si plinska in tekoča faza med seboj po notranji strukturi zelo podobni, razlika je le v jakosti medmolekulskih interakcij [3].

## 2.1 Splošna plinska in Van der Waalsova enačba

Splošna plinska enačba opisuje idealne pline:

$$pV = nRT, \quad (2.1)$$

pri čemer je  $p$  tlak,  $V$  prostornina,  $n$  množina snovi ( $n = m/M$ ),  $R$  plinska konstanta in  $T$  temperatura.

Natančno velja le pri zelo nizkih temperaturah in tlakih, za elemente v plinastem stanju (žlahtni plini, kisik, dušik, vodik) pa dobro velja tudi pri sobnih pogojih.

Za pline pri višjih temperaturah in tlakih, za večino plinov pa tudi že pri sobni temperaturi, plinska enačba ne velja več. Kot je že leta 1879 ugotovil J. Diderick Van der Waals, tudi med molekulami v plinastem stanju obstajajo privlačne in odbojne sile, ki jih je bilo potrebno vključiti v plinske enačbe [4].

Za lažjo predstavo vzemimo posodo s plinom. Posledica privlačnih sil med molekulami je manjši tlak na steno posode v primerjavi s tlakom za idealni plin. Tako število trkov ob steno, kot tudi zmanjšanje sunka sile pri udarcu sta sorazmerno povezana s koncentracijo plina ( $n/V$ ). Prvi popravek za tlak znaša:

$$p_{realni} = p_{idealni} - \frac{n^2}{V^2} a, \quad (2.2)$$

pri čemer je  $a$  sorazmernostna konstanta, ki je odvisna od velikosti privlačnih sil med molekulami in je karakteristična za plin. Njena vrednost je pozitivna.

Popravek je potreben tudi pri prostornini plina. Vsaka molekula ima lastno prostornino, poleg tega pa imajo pomembno vlogo tudi odbojne sile med molekulami. Določena molekula se zaradi tega ne more gibati po celotnem prostoru, ki ga zavzema plin. Del prostora, po katerem se molekula lahko giblje, predstavlja idealno prostornino.

Dejanska prostornina plina je torej večja od idealne:

$$V_{realni} = V_{idealni} + nb, \quad (2.3)$$

pri čemer je  $b$  sorazmernostna konstanta, ki je odvisna od velikosti odbojnih sil med molekulami. Vrednost konstante  $b$  je pozitivna.

Če popravke vnesemo v splošno plinsko enačbo dobimo Van der Waalsovo enačbo za pline:

$$(p_{realni} + a \frac{n^2}{V^2})(V_{realni} - nb) = nRT \quad (2.4)$$

Ta enačba pa ni edina, ki jo uporabljamo za opis realnih plinov. Primerna je za šolsko ilustracijo, za bolj resno računanje pa so primernejši razvoji v vrsto. Še posebno pri zelo visokih tlakih in majhnih prostorninah moramo nujno upoštevati enačbe, ki vsebujejo tudi popravke višjih redov [4].

## 2.2 Clapeyronova in Clausius-Clapeyronova enačba

Clapeyronova enačba določa potek mej med fazami v faznih diagramih. Dobimo jo iz ravnotežja med dvema fazama, saj opisuje strmino vseh ravnotežnih krivulj v faznem diagramu. Iz enakosti med kemijskima potencialoma obeh faz po krajši izpeljavi dobimo:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fpr} S_m}{\Delta_{fpr} V_m} = \frac{\Delta_{fpr} H_m}{T \Delta_{fpr} V_m}, \quad (2.5)$$

pri čemer  $\Delta_{fpr} S_m$  predstavlja molsko entropijo,  $\Delta_{fpr} H_m$  pa molsko entalpijo faznega prehoda.

Najpogosteje se ukvarjamo s prehodi med tekočo in plinasto fazo. Pri sobnih pogojih (nizkih tlakih) se za približek naklona izparilne krivulje zato pogosto uporablja kar Clausius-Clapeyronova enačba, ki predpostavlja idealno obnašanje plinaste faze in zanemarljivo prostornino kapljevine [3]:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{izp} H_m}{RT^2} \quad (2.6)$$

## 2.3 Kritična točka

V kritični točki gostota plina in tekočine (kapljevine) postane enaka, meja med obema fazama se popolnoma zabriše. Gladine tekočine ni več.

Nad kritično tekočino plina ne moremo več utekočiniti. Razlog za to je velika kinetična energija molekul, ki presega interakcijsko energijo med molekulami, zaradi česar se med molekulami ne morejo tvoriti vezi. Dobimo tako imenovano superkritično tekočino oz. superkritični fluid, ki predstavlja stanje med tekočino in paro.

Iz Tabele 1 je razvidno, da so kritični pogoji za elemente in spojine, ki so pri sobnih pogojih plini, nizki. Kritična temperatura je blizu sobne za ogljikov dioksid, ki je najpogosteje uporabljena superkritična tekočina. Kritični tlak za te spojine je nizek (za primerjavo - plini v jeklenkah, ki se uporabljajo v laboratorijih, so navadno pod tlakom med 150 in 200 bar) [5].

Tabela 1: Kritični parametri za nekatere pogosteje uporabljene snovi [6].

SNOV	$T_c$ [K]	$p_c$ [MPa]	$p_c$ [atm]	$\rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]
helij	5,19	0,227	2,24	690
vodik	33,2	1,297	12,80	310
neon	44,4	2,76	27,24	484
dušik	126,2	3,39	33,46	311
zrak	133	3,95	38,98	
kisik	154,6	5,05	49,84	410
metan	190,2	4,619	45,59	163
ogljikov dioksid	304,2	7,375	72,79	468
amonijak	405,6	11,595	114,43	235
klor	417	7,7	75,99	573
etanol	489	6,59	65,04	276
benzen	565	5,07	50,04	302
voda	647,096	22,059	217,71	317

Najpogostejša in vsem najbolj znana spojina na Zemlji je voda. Kritična temperatura le-te znaša 647 K oziroma 374°C, kar pa lahko že predstavlja problem, zato se v laboratorijih v superkritičnem stanju ne uporablja tako pogosto.

### 3 Lastnosti superkritičnih tekočin

Lastnosti superkritičnih fluidov so med lastnostmi tekočine in plina, kar je razvidno tudi iz Tabele 2. V nekaterih pogledih so superkritični fluidi bolj podobni tekočinam, v drugih plinom, te lastnosti pa se s pridom uporablja na različnih področjih v naravoslovju in tehniki [7].

Tabela 2: Primerjava termodinamskih lastnosti tipičnega plina, superkritične tekočine (SKT) in tekočine [7]<sup>1</sup>.

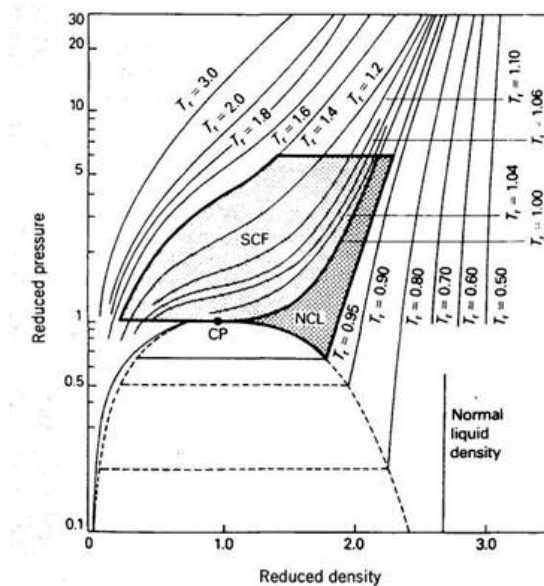
LASTNOST	PLIN	SKT	TEKOČINA
VISKOZNOST (Pas)	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$
GOSTOTA (kg/m <sup>3</sup> )	1	700	1000
DIFUZIJSKI KOEFICIENT (m <sup>2</sup> /s)	$10^{-5}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$

#### 3.1 Gostota in topnost

Gostota superkritičnih fluidov je podobna gostoti tekočin [8]. Na Sliki 2 vidimo, da se gostota spreminja tako s temperaturo kot tlakom. V kritični točki je odvod tlaka v

<sup>1</sup> V tabeli so navedeni podatki za nek povprečen plin in tekočino. Realne vrednosti se med seboj razlikujejo glede na vrsto snovi in pogoje, zato so navedene vrednosti zgolj orientacijske.

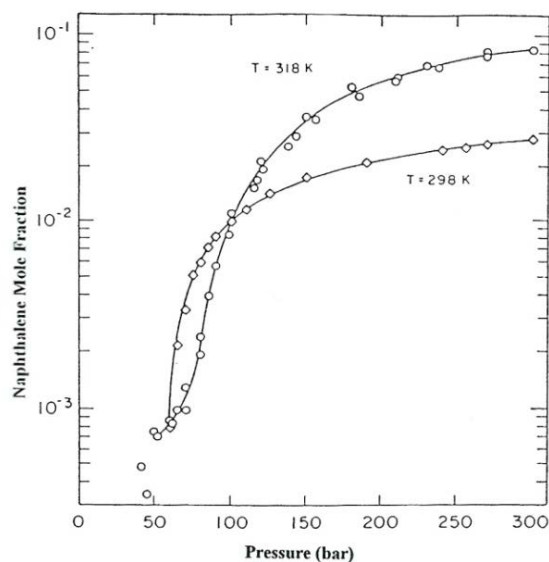
odvisnosti od gostote enak nič (oz. neskončen za diagrame gostote v odvisnosti od tlaka).



Slika 2: Graf odvisnosti med reduciranim tlakom in reducirano gostoto [9].

Z majhnimi spremembami tlaka in temperature v bližini kritične točke gostoto zlahka spreminjamo, kar pa vpliva tudi na topnost snovi. Ker se superkritične tekočine večinoma uporabljajo kot topila, je zmožnost raztapljanja topljenca zelo pomembna [8].

Topnost je odvisna od topila in snovi, ki jo želimo v topilu raztopiti. Le-ta se pri določeni zmesi močno spreminja glede na tlak in temperaturo<sup>2</sup>, predvsem v bližini kritične točke, kar je ključnega pomena pri ekstrahiranjih.



Slika 3: Topnost naftalena v etilenu kot funkcija tlaka [7].

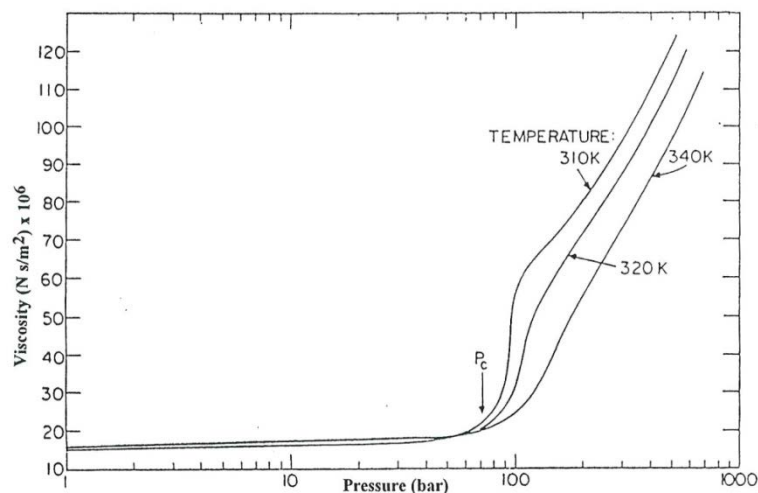
<sup>2</sup> Topnost trdnih topljencev navadno narašča s temperaturo. Razlog je v tem, da imajo pri višji temperaturi molekule topila večjo kinetično energijo, zaradi česar lažje prekinajo vezi med molekulami topljenca.

Za primer raztopine naftalena v etilenu (Slika 3) se blizu kritične točke etilena (kritična točka je pri 282 K in 5,04 MPa) pri povečanju tlaka za približno 20 bar topnost poveča kar za 10-krat, pri zvišanju tlaka za 200 bar pa 100-krat [7]. Takšne razlike je pri navadnih tekočinah nemogoče doseči.

To lahko preprosto razložimo s povezavo med gostoto topila in topnostjo topljenca. Z naraščajočo gostoto se povečajo interakcije med topilom in topljencem, zaradi česar se raztopi več topljenca. Pri konstantni temperaturi se gostota povečuje linearno s tlakom, zato topnost posledično narašča s tlakom. Pri superkritičnih tekočinah s spremembo tlaka dosežemo velike spremembe v gostoti, zato se tudi topnost močno spremeni [9].

### 3.2 Viskoznost

Viskoznost je povezana s transportnimi lastnostmi snovi. Viskoznost superkritičnih tekočin je večinoma bolj podobna viskoznosti plina, le-ta pa je manjša kot pri tekočinah. Posledično imajo superkritični fluidi boljše transportne lastnosti kot kapljevine [8].



Slika 4: Viskoznost superkritičnega ogljikovega dioksida v odvisnosti od tlaka [7].

Za pline pri tlakih, nižjih od kritičnega, dobro velja kinetična teorija plinov. Po kinetični teoriji plinov je viskoznost neodvisna od tlaka, povečuje pa se s korenem temperature:

$$\eta = \frac{1}{2} n \langle v \rangle m_1 \langle l_p \rangle = \frac{1}{2} n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_1}} m_1 \frac{1}{n 4\pi r_1^2} = konst. \times \sqrt{T} \quad (3.1)$$

Za kritične tekočine kinetična teorija plinov velja pri nizkih tlakih in visokih temperaturah, daleč od kritične točke. V bližini kritične točke pa ne velja več, kar je razvidno tudi s Slike 4.

Na njej vidimo, da se viskoznost ogljikovega dioksida močno poveča pri tlakih višjih od kritičnega, pri nižjih tlakih pa je skoraj konstantna, kar ustreza kinetični teoriji plinov. Pri tlakih do 1000 bar se viskoznost poveča za manj kot 10-krat, kar je še vedno ugodno, saj so viskoznosti veliko nižje kot pri tekočinah. Odvisnost viskoznosti od temperature je



v bližini kritične točke celo v nasprotju s kinetično teorijo plinov, saj se z naraščajočo temperaturo znižuje.

### 3.3 Stisljivost

Izotermna stisljivost  $\chi$  je definirana kot:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (3.2)$$

Na Sliki 2 so prikazane izoterme za različne temperature. Gostota je sorazmerna prostornini, zato izoterme na sliki ustrezajo tudi odvodu tlaka po prostornini.

Najbolj zanimiva je krivulja pri kritični temperaturi. Razvidno je, da je odvod te krivulje v kritični točki enak nič. Ker je stisljivost sorazmerna obratni vrednosti naklona te krivulje (torej odvodu prostornine po tlaku), to pomeni, da je v kritični točki stisljivost neskončna. Ta fenomen velja le za kritično točko, povezan pa je tudi z že prej omenjeno gostoto snovi [6].

V bližini kritične točke so izoterme zelo položne, kar se odraža v visoki izotermni stisljivosti. Posledica tega so znatne termične fluktuacije gostote. Lomni količnik svetlobe je odvisen od gostote snovi, zato to privede tudi do fluktuacij lomnega količnika. Ker se v snovi sipljejo vse valovne dolžine vidne svetlobe, ima superkritična tekočina v kritični točki mlečen videz. Pravimo, da pride do pojava t.i. kritične opalescence [10].

Oba pojava, tako velika stisljivost kot velike fluktuacije v gostoti sta lastnosti, ki veljata za zvezne prehode.

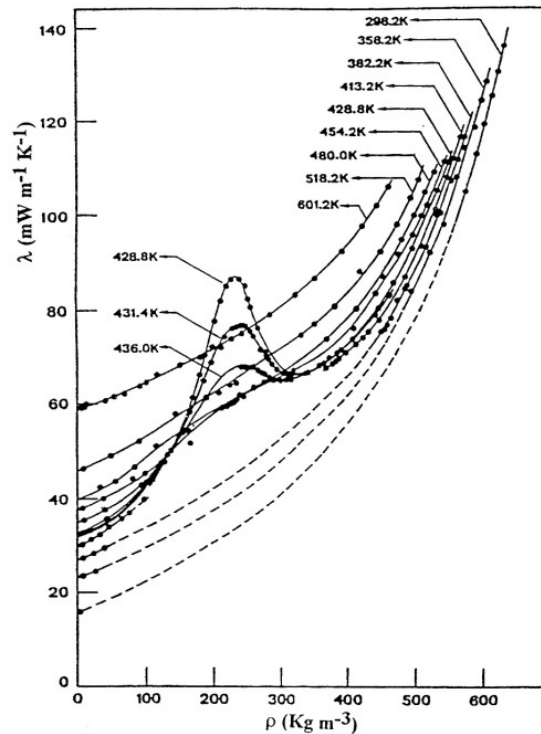
### 3.4 Toplotna prevodnost

Toplotna prevodnost superkritičnih fluidov za industrijo ni tako pomembna kot nekatere ostale fizikalne lastnosti, vseeno pa jo je potrebno poznati zaradi posebnosti v izdelavi laboratorijske in industrijske opreme, kjer se uporabljajo superkritične tekočine [7].

Toplotna prevodnost je konstanta, ki povezuje toplotni tok z gradientom temperature v snovi. Zakon o prevajanju toplote se glasi:

$$j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (3.3)$$

kjer  $j$  predstavlja gostoto toplotnega toka,  $\lambda$  toplotno prevodnost  $\partial T / \partial x$  pa gradient temperature [11].



Slika 5: Diagram odvisnosti toplotne prevodnosti od gostote za n-butan pri različnih temperaturah [7].

Toplotna prevodnost je funkcija temperature in gostote (slednja je povezana s tlakom). Za večino superkritičnih tekočin narašča z naraščanjem temperature in gostote oz. tlaka. Za faze v diagramu je odvisnost toplotne prevodnosti od temperature in gostote nelinearna, obnašanje pa se da predvideti, če poznamo medmolekulske interakcije in vzbujena stanje molekul [7].

S Slike 5 je razvidno, da ima toplotna prevodnost za butan približno eksponentno odvisnost od gostote, z izjemo vmesnega velikega skoka toplotne prevodnosti pri nekaterih temperaturah, ki so malenkost višje od kritične ( $T_c=425\text{K}$  [6]). Zaradi takih anomalij v bližini kritične točke je potrebno odvisnost toplotne prevodnosti od gostote dobro eksperimentalno preučiti, če jo želimo uporabljati za industrijske in znanstvene namene.

### 3.5 Masni pretok in difuzijski koeficient

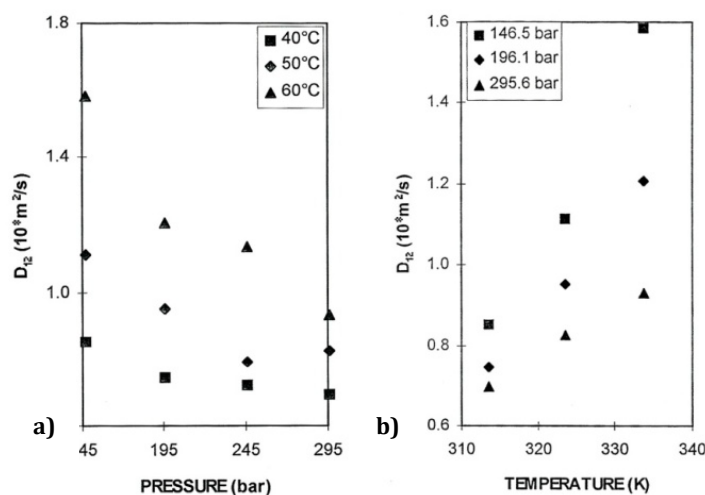
Masni pretok superkritičnih tekočin je bolj podoben pretoku v plinih kot v tekočinah. Zaenkrat trenda spreminjanja masnega pretoka v superkritičnih tekočinah še ne poznamo dovolj, da bi lahko predvideli vse možne težave, ki nastajajo pri delu z njimi, predvsem pri ekstrakcijah, kjer je masni pretok zelo pomemben.

Masni pretok je sorazmeren z gostoto masnega toka, le-ta pa je povezana z difuzijskim koeficientom. Zaradi tega je tudi poznavanje difuzijskega koeficienta snovi izredno pomembno v raziskovalnih in industrijskih laboratorijih.

Difuzijski koeficient ni karakterističen le za eno snov, temveč za zmes (raztopino) dveh snovi. Pomen difuzijskega koeficienta opisuje 1. Fickov zakon:

$$j_1 = -D_{12} \frac{\partial c_1}{\partial x}, \quad (3.4)$$

kjer  $j_1$  predstavlja gostoto molskega toka,  $D_{12}$  je difuzijski koeficient,  $\partial c_1/\partial x$  pa koncentracijski gradient. Gostoto masnega toka dobimo, če izračunano gostoto molskega toka pomnožimo z molsko maso snovi.



Slika 6: Difuzijski koeficient geraniola v ogljikovem dioksidu kot funkcija a) tlaka in b) temperature [7].

Difuzijski koeficient je funkcija temperature, sestave zmesi in gostote oz. tlaka. Pri nizkih gostotah (nizkih tlakih in velikih prostorninah) dovolj dobro velja kinetična teorija plinov. Le-ta nam da difuzijski koeficient:

$$D_{12} = \frac{1}{2} \langle v \rangle \langle l_p \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_1}} \frac{k_B T}{4\pi r_1^2 p} = konst. \times \frac{T^{3/2}}{p} \quad (3.5)$$

V splošnem difuzijski koeficienti za superkritične tekočine (za dve komponenti) pri konstantni temperaturi padajo z naraščajočim tlakom. Po drugi strani pa z naraščajočo temperaturo pri konstantnem tlaku tudi difuzijski koeficienti naraščajo. Oba efekta sta razvidna iz Slike 6, ki sicer prikazuje meritve za konkreten primer, vendar je trend enak tudi pri drugih mešanicah. Vidimo lahko, da kinetična teorija plinov v primeru superkritičnih tekočin ne velja več.

Pomemben je tudi vpliv gostote oziroma viskoznosti. Pri gostejših zmesih se difuzijski koeficient linearno zmanjšuje, saj interakcije med molekulami postajajo močnejše. Enako se dogaja tudi pri povečanju viskoznosti snovi. Ker se le-ta pri stalni gostoti zanemarljivo malo spreminja, spreminja pa se z gostoto, lahko vpliv teh dveh pojavov združimo.

Merjenje difuzijskega koeficienta je težavno, ne glede na izbrano metodo merjenja. Problem nastane pri visokih tlakih, ko je difuzija počasna in je posledično meritev zelo

dolga (tudi po več tednov). Za primerjavo - merjenje difuzijskega koeficienta pri atmosferskem tlaku lahko traja približno 5 ur, medtem ko merjenje difuzijskega koeficienta iste mešanice pri tlaku 100 bar traja kar 20 dni.

Drugi problem je v samem merjenju. Nemogoče je odvzeti vzorec zmesi, brez da bi pri tem vplivali na ravnotežje v sistemu. Pri nekaterih metodah, kjer se uporabljajo ozke kromatografske kolone<sup>3</sup> ali majhne komore lahko pride do večjih napak tudi zaradi adsorpcije molekul na stene.

Merjenje je zato zahtevno, rezultati pa niso tako zanesljivi kot pri merjenju ostalih fizikalnih količin. Pri večini metod se napake pri določanju difuzijskega koeficienta v superkritičnih tekočinah gibljejo med 10 in 20 % [7].

## 4 Uporaba superkritičnih tekočin

V industriji se najpogosteje uporablja superkritični ogljikov dioksid [7]. Njegova kritična temperatura in tlak sta relativno nizka, zaradi česar je nastanek in uporaba superkritičnega CO<sub>2</sub> relativno poceni [4]. Pri proizvodnji produktov za vsakodnevno rabo se pogosto uporablja za dekofeinizacijo kave in zelenega čaja, ekstrakcijo eteričnih olj in hmelja pri proizvodnji piva [1].

Zaradi nizke kritične temperature (31,1°C) je primeren v prehranski, kozmetični in farmacevtski industriji, saj je temperatura dovolj nizka, da ne pride do termičnega razpada snovi med proizvodnjo. Poleg tega je dostopen v velikih količinah in ni toksičen [7].

### 4.1 Ekstrakcije

Ekstrakcija je kemijski postopek, pri katerem odstranimo določene molekule iz neke trdne snovi ali raztopine s pomočjo nekega drugega topila. Metoda se uporablja za izolacijo določene snovi iz zmesi, pri čemer nas lahko zanima le zmes brez moteče komponente ali pa le izolirana komponenta, včasih pa tudi oboje.

Vse pogosteje se tako v raziskovalnih kemijskih laboratorijih kot tudi v industriji uporablja ekstrakcija s pomočjo superkritičnih tekočin. Topnost snovi v superkritičnih tekočinah je zelo visoka, zato so izkoristki ekstrahirani visoki. Poleg tega lahko z majhno spremembo tlaka iz superkritične tekočine naredimo plin, pri čemer z lahkoto odstranimo topilo, v ekstraktu pa nam ostane le še želena snov.

Pri ekstrakciji igra pomembno vlogo predvsem topnost in difuzija, pomembna pa je tudi viskoznost. Zaradi dobre topnosti v superkritičnih fluidih niso potrebne velike količine topila, kar je ugodno tako s cenovnega kot z ekološkega vidika. Zaradi dobre

---

<sup>3</sup> Kromatografske kolone so tanke cevi, skozi katere teče vzorec, čigar komponente ločujemo na koloni na podlagi različnih lastnosti.

difuzije ni potrebno stalno mešanje raztopin, zaradi česar porabimo manj energije, pa tudi priprave za ekstrakcije so lahko bolj preproste.

#### **4.1.1 Dekofeinizacija**

Kofein stimulatивно vpliva na telo, kar poveča budnost in vpliva na miselne procese. Po drugi strani pa ima prekomerno uživanje kofeina lahko negativne posledice, v nekaterih primerih celo povzroča različne bolezni. Obstajajo tudi ljudje, ki že ob majhnih količinah kofeina občutijo negativne učinke. Iz tega razloga se je industrija že pred več kot 100 leti odločila za proizvodnjo brezkofeinske kave, saj so s tem svoje produkte lahko prodali večjemu številu ljudi [12].

Z dekofeinizacijo tako kave kot čaja dobimo dva uporabna produkta. Eden je kava ali pravi čaj z manj ali celo brez kofeina, drugi uporaben produkt pa je čisti kofein, ki se dodaja pijačam in nekaterim zdravilom.

Da pri dekofeinizaciji kave ne pride do izgub v okusu in aromah, se le-ta izvede že pri zelenih zrnih, pred praženjem. Pri čaju so težave z izgubami arome večje, zato jih večinoma odstranijo iz listov pred dekofeinizacijo ter jih po končani dekofeinizaciji dodajo nazaj.

Za dekofeinizacijo kave je primeren že prej omenjen superkritični ogljikov dioksid. Postopek poteka pri 90°C in 220 bar, traja pa 5 ur. Ni potreben tok CO<sub>2</sub>, ampak zaradi dobre difuzije molekule kofeina hitro prehajajo v superkritično topilo. Pri tem se porabi 1 kg CO<sub>2</sub> na 3 kg kavnih zrn. Kofein iz ogljikovega dioksida odstranimo z vodo ali vodno paro, lahko tudi s kombinacijo obojega [12].

## **4.2 Ostala področja uporabe superkritičnih fluidov**

Superkritične tekočine se uporabljajo še v številne druge namene. Pogosto se uporablja pri značilnih kemijskih metodah (kromatografija<sup>4</sup>, superkritično sušenje, superkritična oksidacija z vodo, hidrotermalna sinteza, ...):

- **SUPERKRITIČNA TEKOČINSKA KROMATOGRAFIJA** (SKT primerne zaradi dobre topnosti, nizke viskoznosti, preprostega uravnavanja gostote): Združuje lastnosti plinske kromatografije in tekočinske kromatografije visoke ločljivosti, ki sta najpogosteje uporabljeni vrsti kromatografije. Primerna je za nehlapne, termalno obstojne analite. Ločevanje je izredno dobro. Zaradi visokih stroškov pa se uporablja zgolj za analite, ki so težje dostopni in prisotni v zmesih v majhnih količinah.
- **KEMIJSKE REAKCIJE** (SKT primerne zaradi velike stisljivosti): Močen vpliv na mehanizem in kinetiko različnih kemijskih reakcij, saj z majhno spremembo tlaka/temperature lahko močno spremenimo pogoje za reakcije. Tu ne gre le za

---

<sup>4</sup> Kromatografija je skupina kemijskih postopkov, s katerimi se ločujejo različne komponente zmesi glede na njihove lastnosti, kot so velikost, naboj, polarnost, itd.

spremembo ravnotežja na podlagi Le Chatelierovega principa, temveč tudi za spremembe v samem poteku reakcije (reverzibilnost/ireverzibilnost reakcije) in možnost nastanka drugačnih produktov pri drugačnih pogojih.

- TVORBA NANO/MIKRO DELCEV: Superkritične tekočine niso primerne za tvorbo kristalov, saj veliko hitreje kot kristali rastejo, nastajajo nova kristalna jedra. To pa je prednost, ki jo lahko izkoristimo, kadar želimo majhne delce, reda velikosti nano- ali mikrometrov.

Poleg tega pa so primerne tudi za nekatere industrijske postopke, ki se uporabljajo za vsakdanje življenje:

- KEMIČNO ČIŠČENJE (SKT primerne zaradi dobre preprostega uravnavanja gostote, z manjšo spremembo tlaka in/ali temperature lahko dobimo plin): Za kemično (suho) čiščenje oblačil in tekstila se uporablja ogljikov dioksid v kombinaciji s čistilnimi sredstvi.
- PROIZVODNJA ELEKTRIČNE ENERGIJE (SKT primerne zaradi dobre toplotne prevodnosti): Izkoristki elektrarn se pri uporabi superkritične vode zaradi višje delovne temperature povečajo za 6%.
- TOPLOTNE ČRPALKE (SKT primerne zaradi dobre toplotne prevodnosti): Uporaba superkritičnega ogljikovega dioksida v domačih toplotnih črpalkah, saj je okolju prijazen.
- PROIZVODNJA BIODIZLA.

## 5 Zaključek

V seminarju sem predstavila najbolj zanimive fizikalne lastnosti superkritičnih tekočin, ki sem jih podprla tudi s primeri uporabe. Pri vsakem kemijskem in industrijskem postopku sem omenila le najpomembnejše lastnosti, čeprav pri odločitvi, ali je najprimernejša tekočina, plin ali superkritični fluid vedno igra pomembno vlogo kombinacija različnih lastnosti.

Zavedati se moramo, da se lastnosti superkritičnih tekočin ne da opisati s preprostejšimi enačbami, kakršne veljajo za tekočine ali pline. Večino njihovih lastnosti je zato potrebno eksperimentalno izmeriti in s tem določiti odvisnost od izbranih parametrov, kar pa je lahko dolgotrajno. O bolj uporabljenih superkritičnih fluidih (ogljikov dioksid, voda) je veliko znanega, opravljenih je bilo veliko raziskav o njihovih lastnostih, medtem ko tisti, ki se redko uporabljajo, še niso tako podrobno preučeni. Prav zato je pri odločitvi za uporabo določene superkritične tekočine še toliko pomembneje, da se najprej podrobno prouči njene odzive na razmere, v katerih jih bomo uporabljali.

## 6 Literatura

- [1] [http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical\\_fluid](http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid) (24.11.2012)
- [2] [http://en.wikipedia.org/wiki/Phase\\_diagram](http://en.wikipedia.org/wiki/Phase_diagram) (24.11.2012)
- [3] A. Jamnik, Fizikalna kemija 1: Zapiski predavanj za študente kemije (Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 2010)
- [4] J. Brenčič, F. Lazarini, Splošna in anorganska kemija (PE tiskarna univerze, Ljubljana, 2004)
- [5] <http://www.istrabenzplini.si/bin?bin.svc=obj&bin.id=9BBF1513-0556-5D50-4D2A-BC617F29F441> (25.11.2012)
- [6] [http://sl.wikipedia.org/wiki/Kriti%C4%8Dna\\_to%C4%8Dka](http://sl.wikipedia.org/wiki/Kriti%C4%8Dna_to%C4%8Dka) (1.12.2012)
- [7] B. Špička, Thermodynamic and transport properties in supercritical fluids (Faculty of technical sciences, University of Maribor, Maribor, Trieste, 1994)
- [8] J. Kovač, Maščobnokislinska sestava grozdnih pečk različnih sort grozdja, Diplomsko delo (Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 2006)
- [9] <http://eng.ege.edu.tr/~otles/SupercriticalFluidsScienceAndTechnology/Wc488d76f2c655.htm> (1.12.2012)
- [10] <http://einstein-annalen.mpiwg-berlin.mpg.de/home> (22.12.2012)
- [11] [http://sl.wikipedia.org/wiki/Gostota\\_toplotnega\\_toka](http://sl.wikipedia.org/wiki/Gostota_toplotnega_toka) (1.12.2012)
- [12] M. B. King, T. R. Bott, Extraction of Natural Products using Near-Critical Solvents (1993)