

Növényi hatóanyagok kinyerése és elválasztása

Székely Edit

BME Kémiai és Környezeti
Folyamatmérnöki Tanszék
edit.szekely@edu.bme.hu

Növényi hatóanyagok



Illóolajok

(monoterpének,
szeszkviterpének,
kénvegyületek stb.)

Illékony aromák



Vízgőz-desztilláció

Olajok, viaszok

(zsírok, olajok
foszfolipidek,
zsírsavak,
 tokoferolok,
 fitoszterolok,
 lineáris alkánok)

Pigmentek

(karotenoidok,
klorofilok,
xanthofilok,
anthocianidok)

Alkaloidok

(proto-,
pseu-
alkaloidok)

Egyebek

(Diterpének,
triterpenoidok,
flavonoidok,
kumarinok,
glikozidok,
peptidek,
stb...)

Tradicionalis oldószeres és/vagy szuperkritikus
CO₂ extrakció



Az illóolajok története

- Ókor: Kína, India, Egyiptom, Perzsia
- Középkor: alkímisták
- 19. század: ipari gyártás
- 1920-as évek: Bittera Gyula (illóolajos növények elterjesztése)
- 1970-1980: Magyarország illóolaj „nagy hatalom”

Illóolaj elválasztási módszerek

- Víz-, víz és gőz-, és gőzdesztilláció
- Hidrodifúzió / perkoláció
- Sajtolás
- Oldószeres extrakció:
 - Konkrét előállítása
 - Abszolút előállítása
 - Enfleurage

Vízgőz-desztilláció

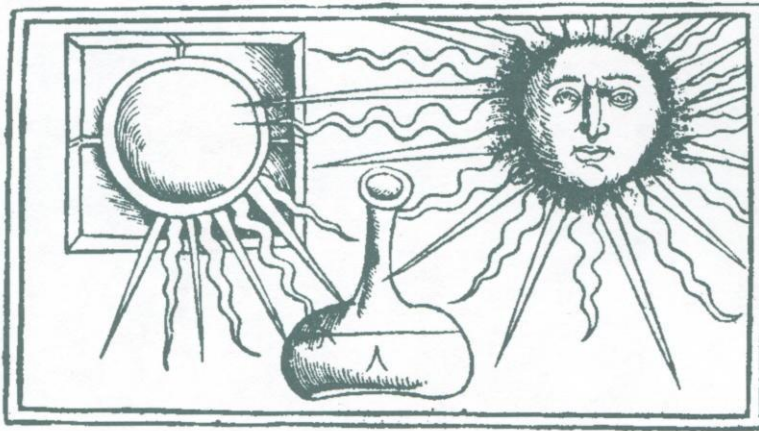


Herb Garden and Distillery, from Hieronymus Brunschwig's "Liber de arte Distillandi de Simplicibus" 1516

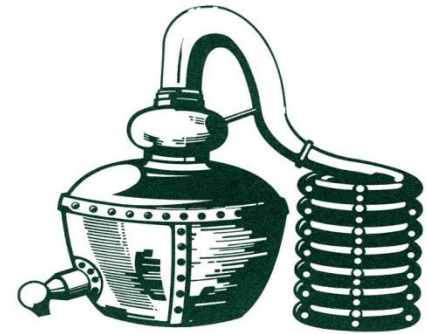
Középkori ábrázolások

*“Let the powers of nature shine
within you”*

Paracelse (1493-1541)



Brunswick - 1512 - Distillation under the sun



«One of the prime virtues of essential oils is their ability to inspire total communion between man and nature. Through hard work and an applied mind, people have learnt to extract and make the most of nature's hidden treasures.»

Vízgőz-desztilláció – a 19. században

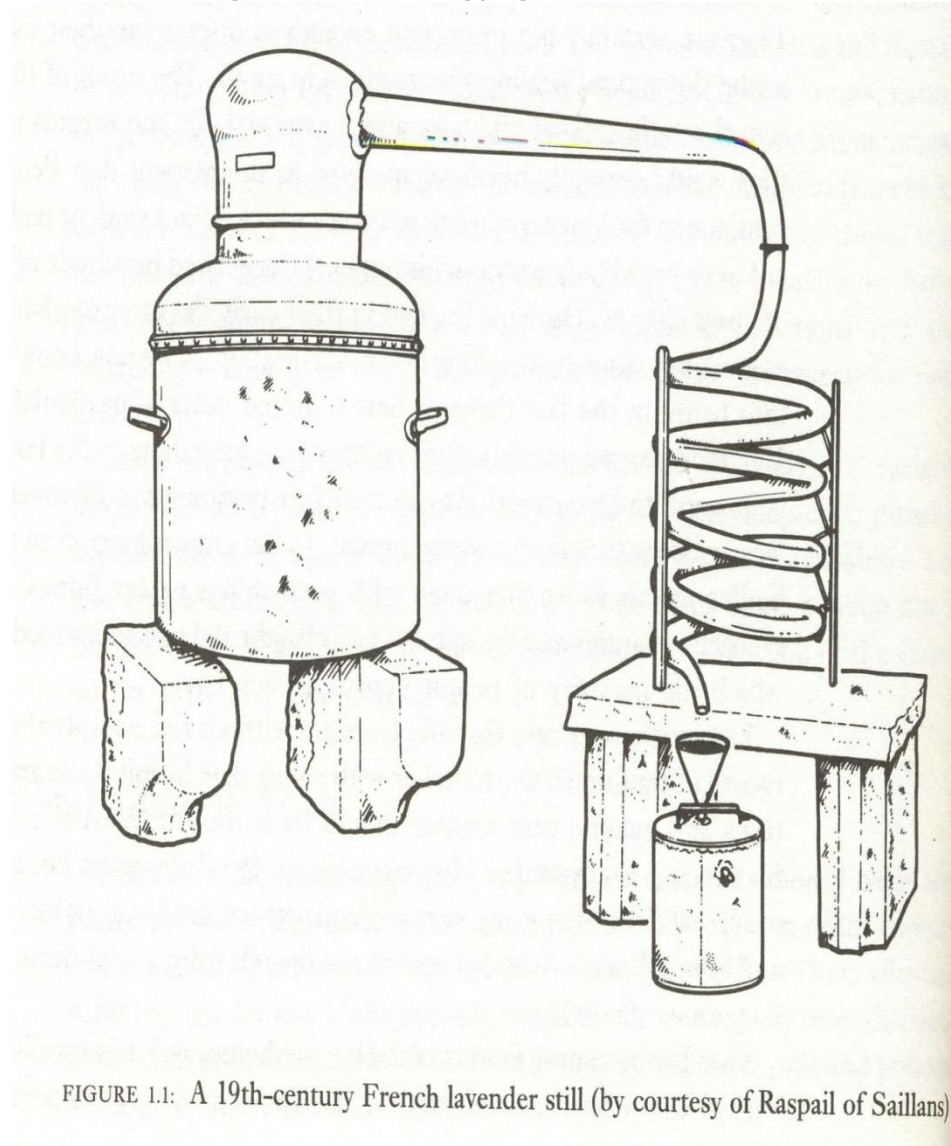


FIGURE 1.1: A 19th-century French lavender still (by courtesy of Raspail of Saillans)

Az illóolaj komponensek forrponjtja légköri nyomáson

- Monoterpén szénhidrogének: 160-180°C
- Monoterpén alkoholok: 200-230°C
- Szeszkviterpén szénhidrogének: 260-290°C

Elméleti alapok

$$P_{olaj}^0 + P_{víz}^0 = P$$

$$y_{olaj} = \frac{P_{olaj}^0}{P} \quad y_{víz} = \frac{P_{víz}^0}{P}$$

$$\frac{n_{víz}}{n_{olaj}} = \frac{p_{víz}^0}{p_{olaj}^0}$$

$$\frac{m_{víz}}{m_{olaj}} = \frac{p_{víz}^0 \cdot M_{víz}}{p_{olaj}^0 \cdot M_{olaj}}$$

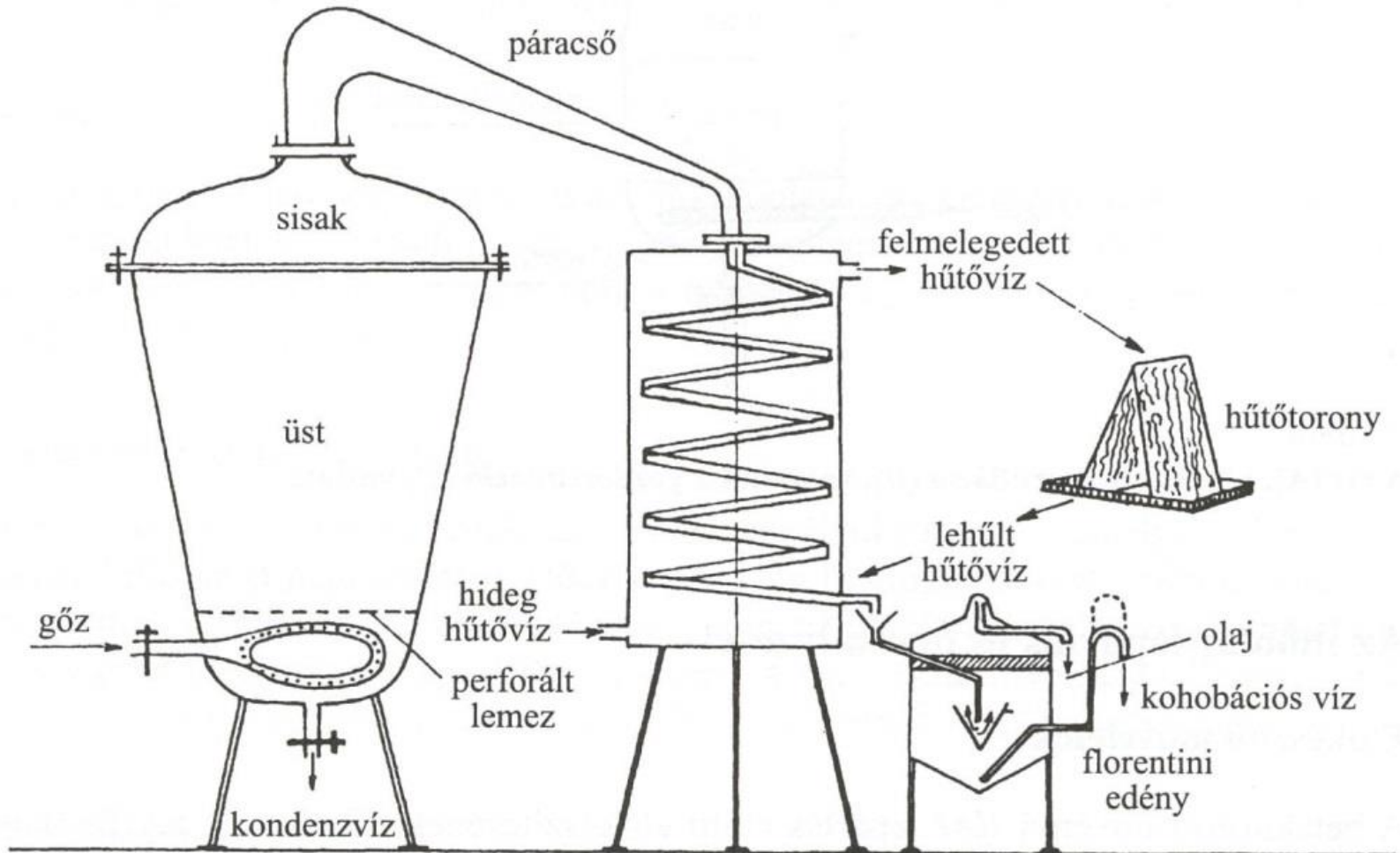
Számított vízgőz-szükséglet

- Monoterpén szénhidrogének 0,6 kg/kg
- Oxigéntartalmú monoterpének 8 kg/kg
- Szeszkviterpének 18 kg/kg

A gyakorlatban több gőz kell:

- Nem egyensúlyi állapot
- Az illóolaj zsírokban van oldva
- Az illóolaj a sejteken belül van

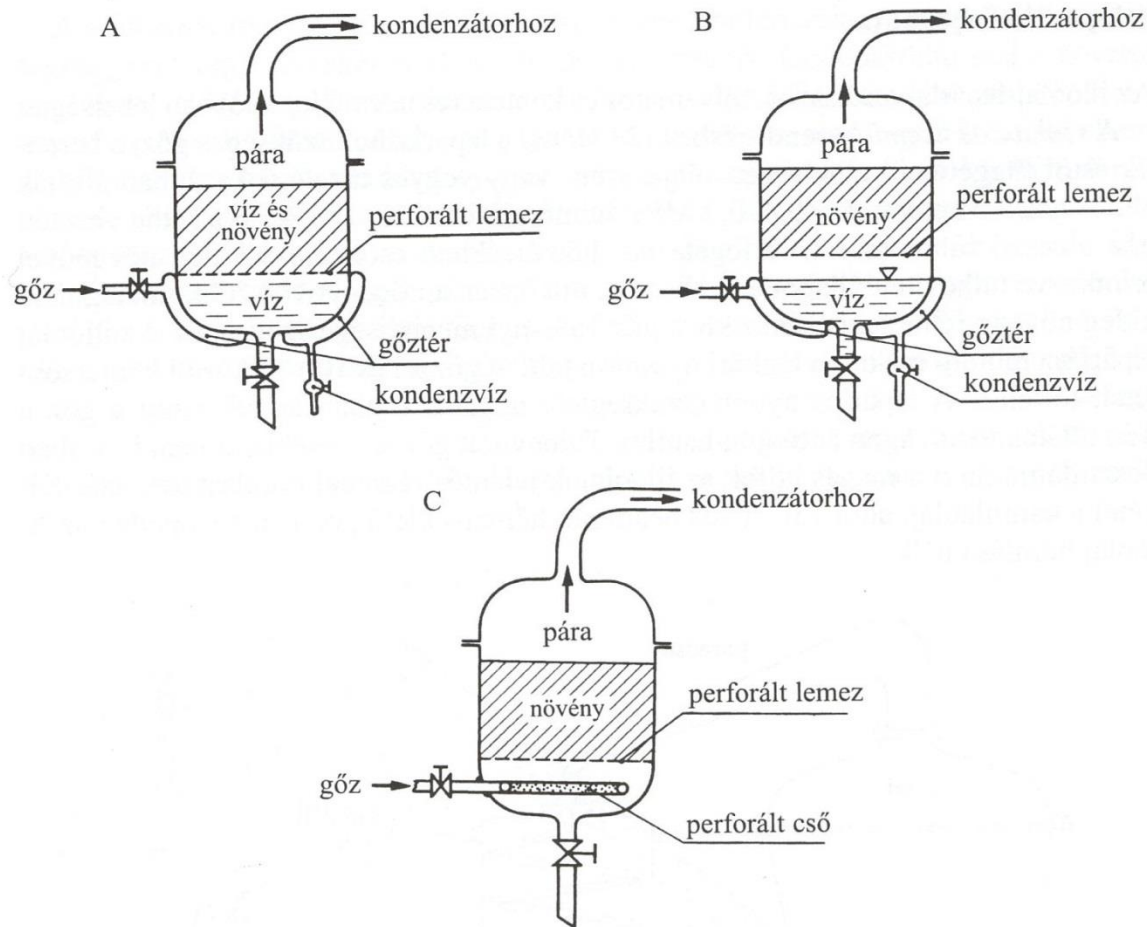
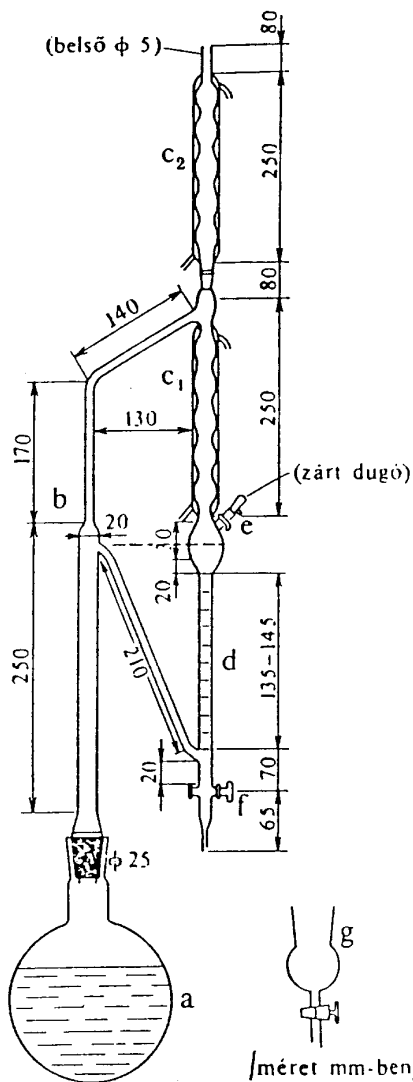
Illóolaj-lepárlás



28. ábra

Szakaszos üzemű illóolaj-lepárló vázlatos rajza

Víz-, víz és gőz-, és gőzdesztilláció



27. ábra

A víz (A), víz- és gőzdesztilláció (B), valamint a gőzdesztilláció (C) vázlata

[méret mm-ben]

Néhány olaj lepárlási ideje (4 m³ üst)

- Levendula 40 – 60 min
- Muskotályzsálya 40 – 60 min
- Borsmenta 90 – 120 min
- Kapor növény (nyers) 120 – 180 min
- Kapor termés 250 – 350 min
- Angelika gyökér 300 – 600 min
- Kamilla virág 300 – 600 min









Illóolaj elválasztási módszerek

- Vízgőz-desztilláció
- Hidrodifúzió / perkoláció

Hidrodiffúzió

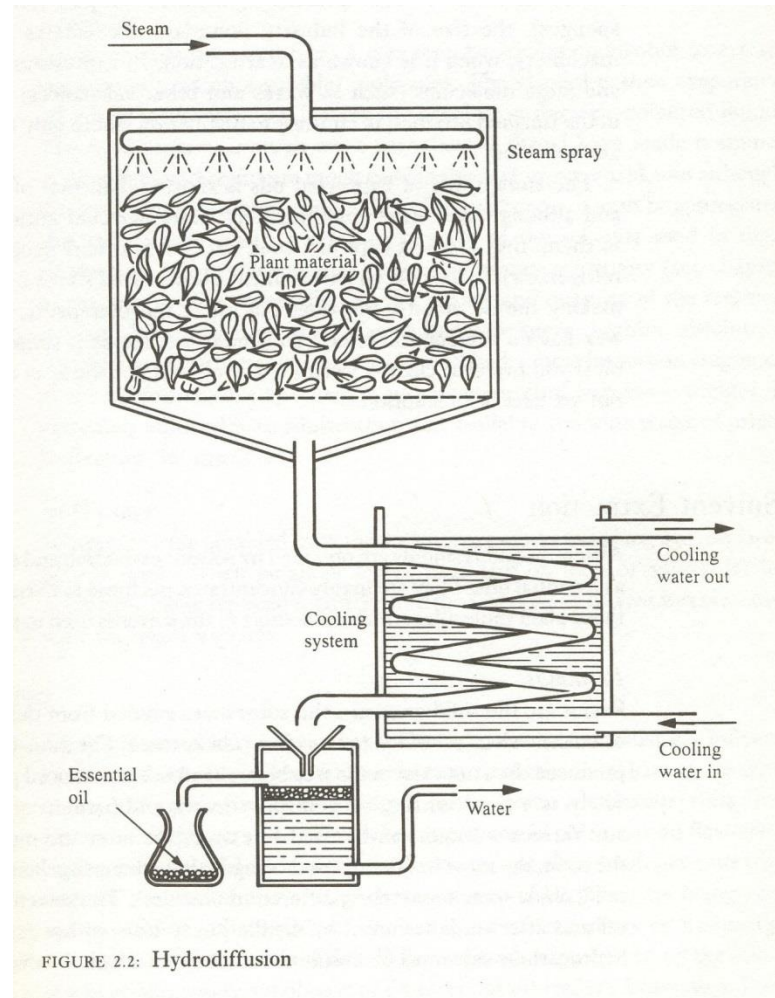
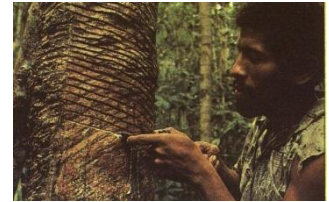


FIGURE 2.2: Hydrodiffusion

Elválasztási módszerek

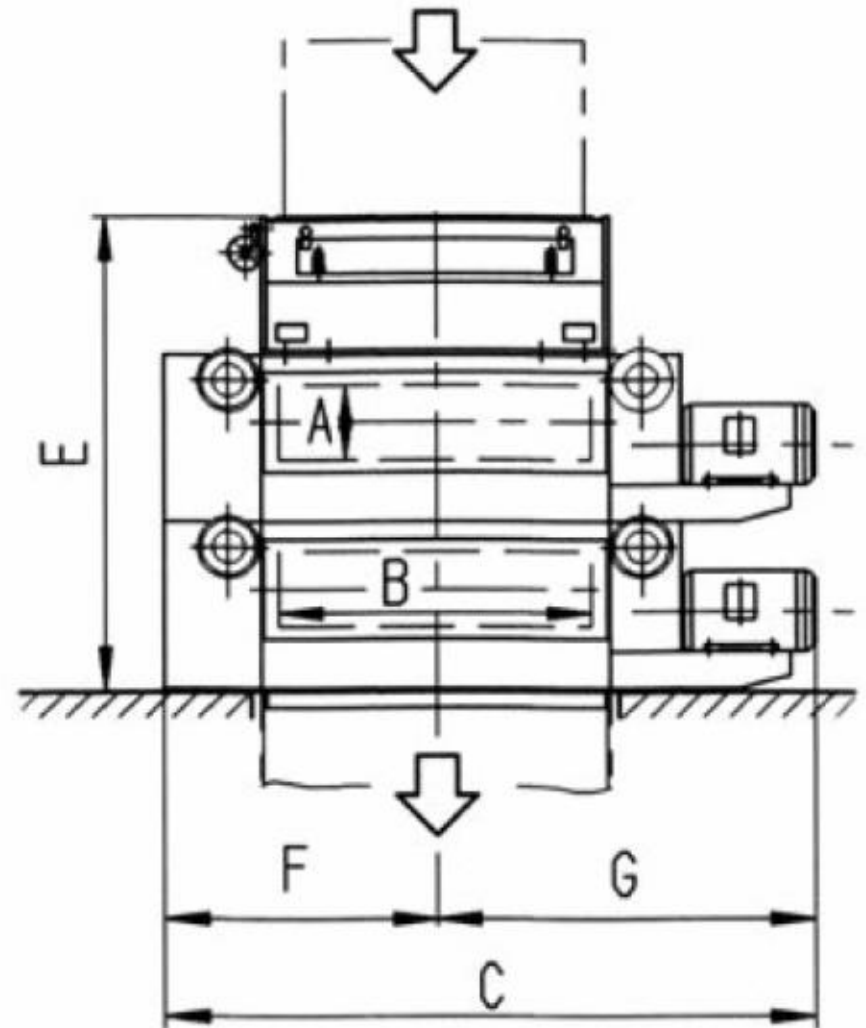
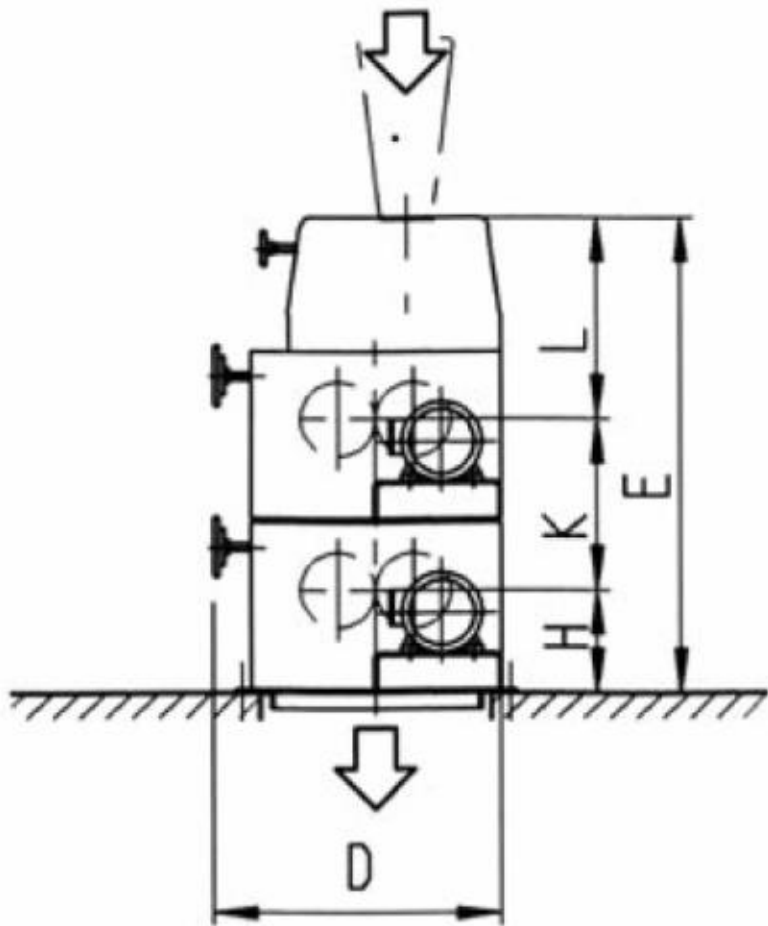
- Víz, víz és gőz-, és gőzdesztilláció
- Hidrodifúzió / perkoláció
- Sajtolás (hidegen sajtolás, centrifugálás)



Rolling Mill



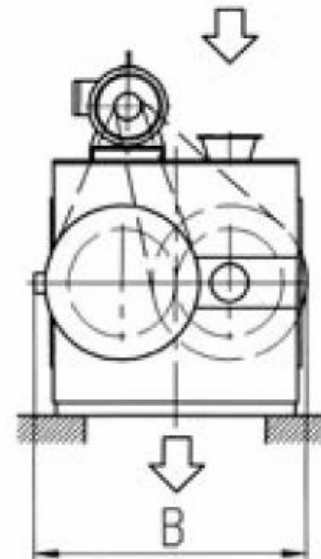
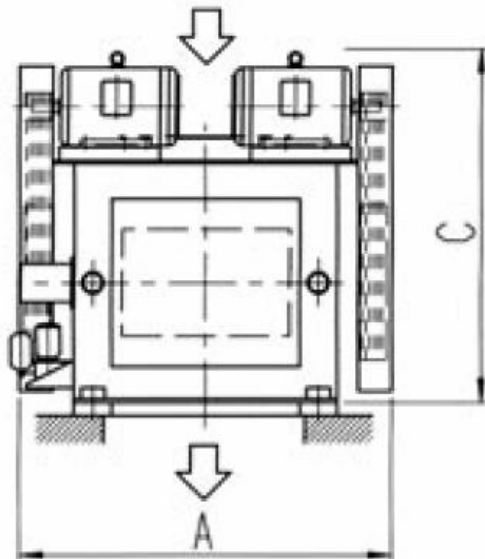
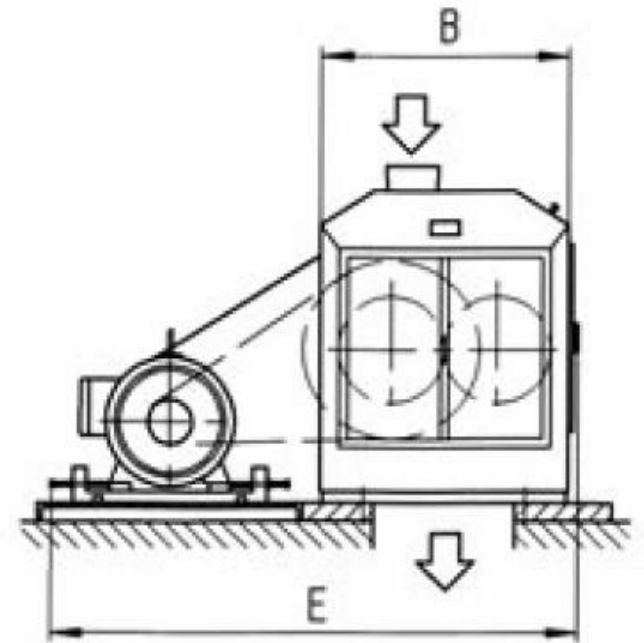
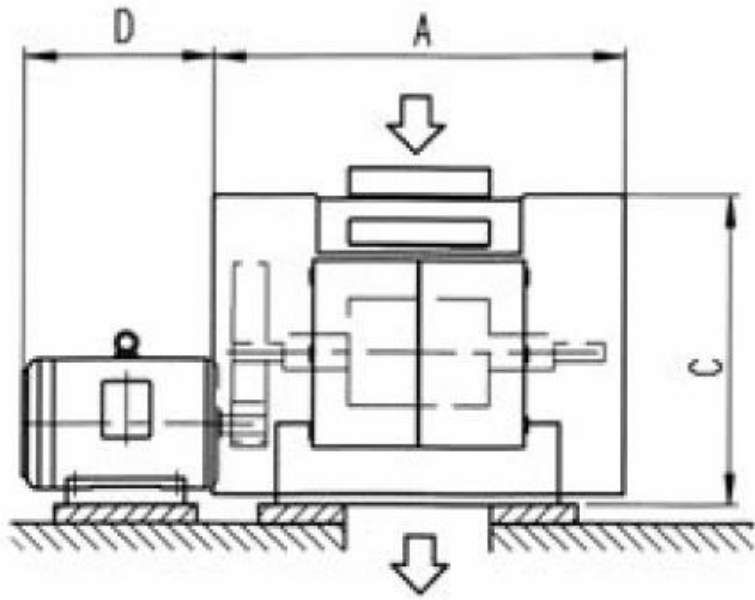
Rolling Mill



Flaking Mill

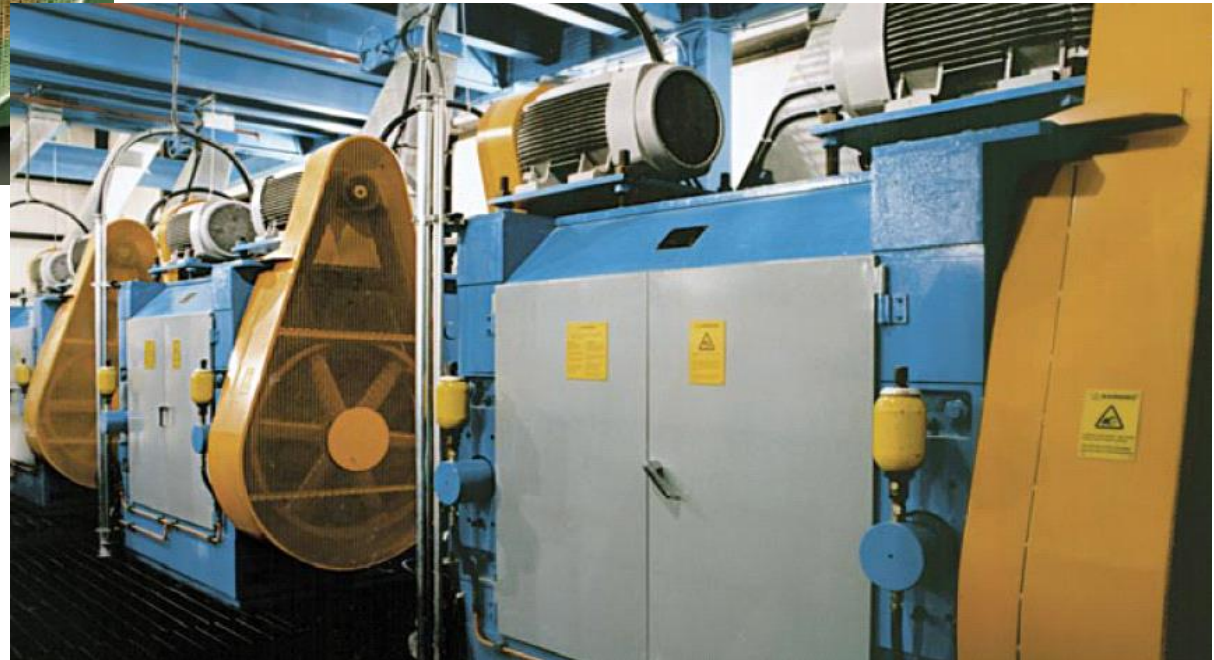


Flaking Mill





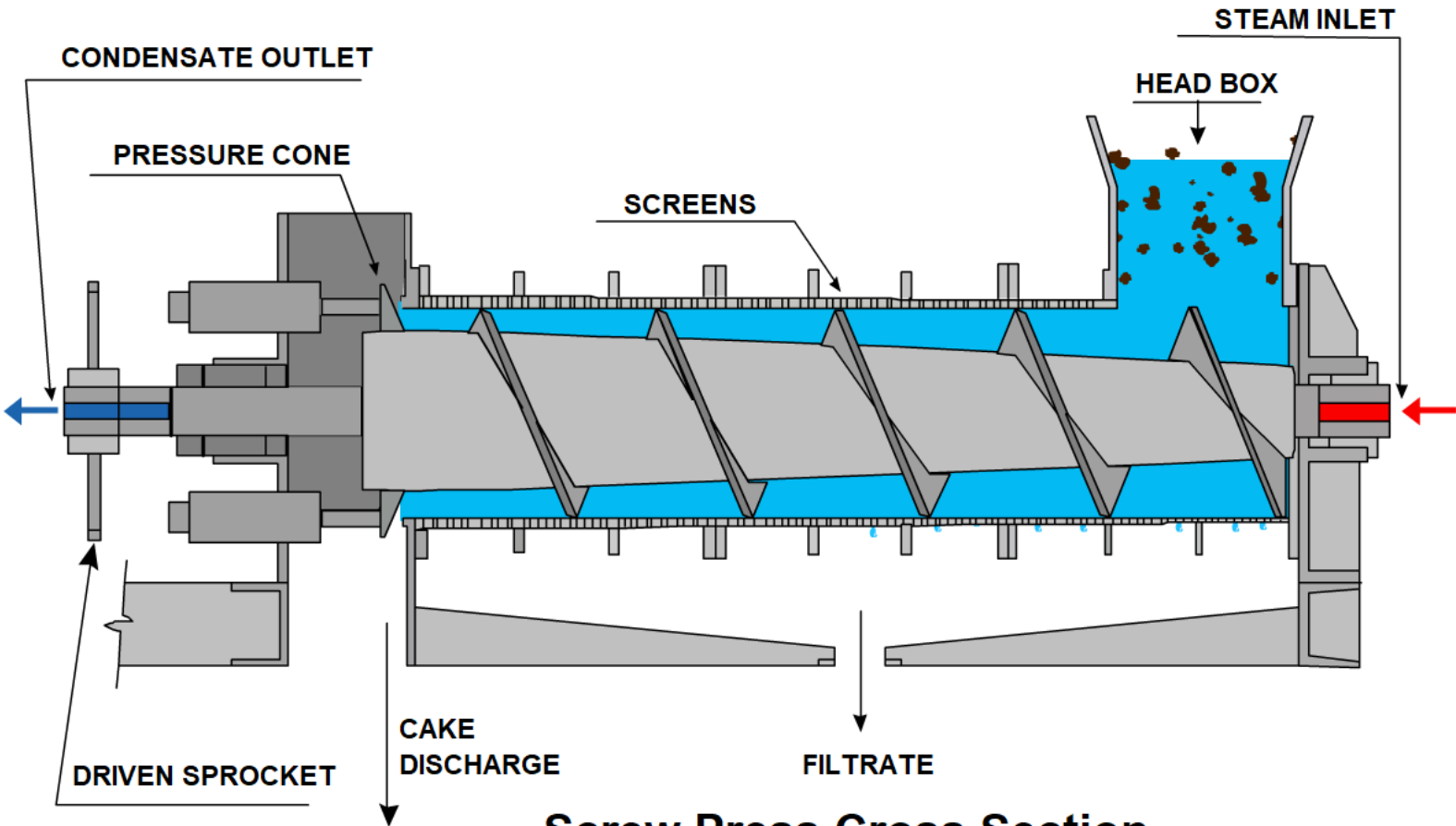
<https://youtu.be/nd2fyN0ZXzU?t=271>



Olívaolaj kinyerése sajtolással

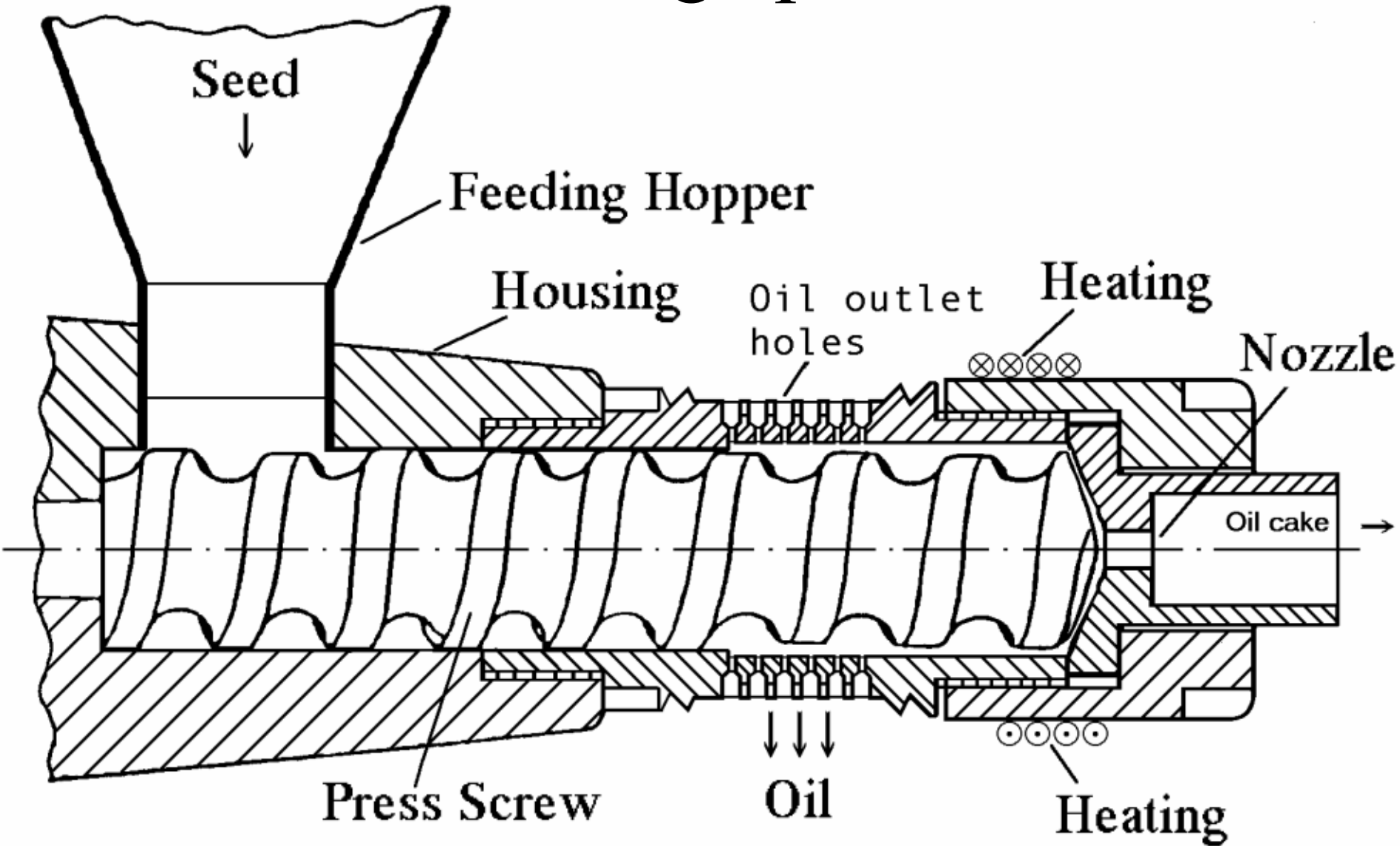


Csiga prés



Screw Press Cross Section

Csiga prés

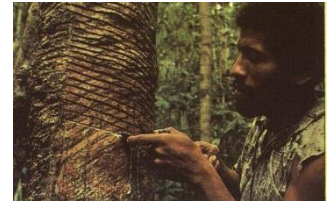




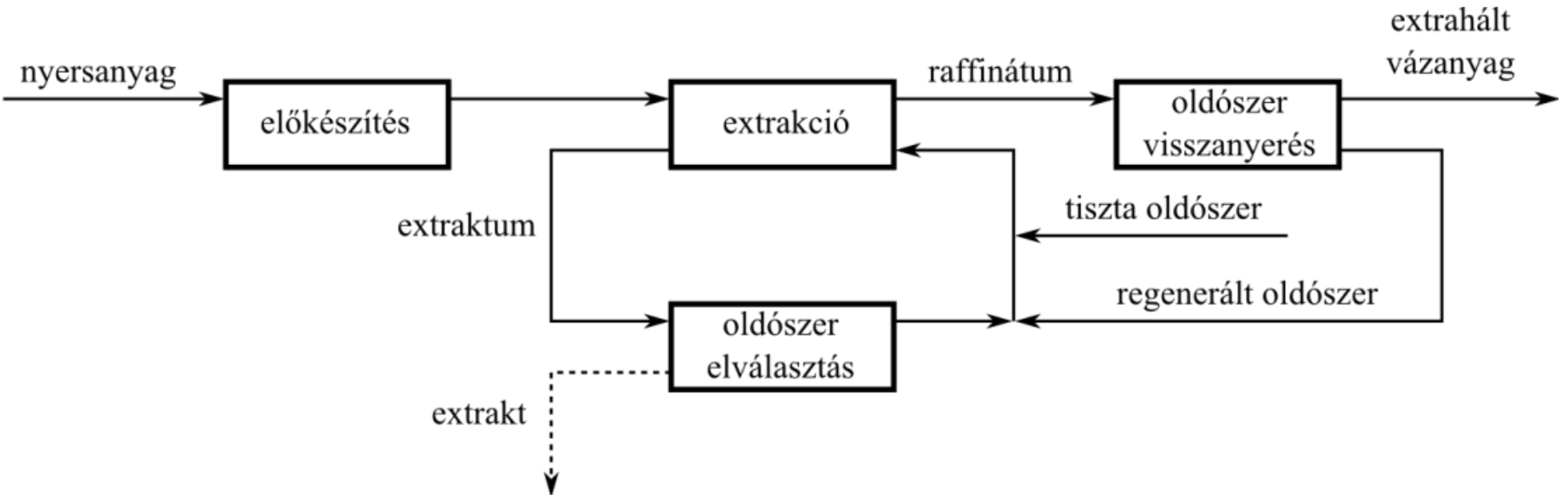


Elválasztási módszerek

- Víz, víz és gőz-, és gőzdesztilláció
- Hidrodifúzió / perkoláció
- Sajtolás (hidegen sajtolás, centrifugálás)
- Oldószeres extrakció:
 - Folyadék / folyadék extrakció
 - Szilárd / folyadék extrakció:
 - Konkrét előállítása (apoláris oldószeres extrakció)
 - Abszolút előállítása (konkrét etanolos kivonata)
 - Enfleurage (szirmok állati zsírhoz történő hozzáadása, majd extrakció)



Oldószeres extrakció



A szilárd – folyadék extrakció fő műveleti lépései
Folytonos extraktorok 100–200 tonna/nap kapacitás
felett olajos magvaknál

Élelmiszereknél használható oldószer

- European Commission directive 88/344/EEC
- Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-88/344

GMP technológiákban korlátlanul használható oldószerek

<i>Gázok</i>	<i>Folyadékok</i>
propán	etil-alkohol ²
bután	etil-acetát
szén-dioxid	aceton ¹
dinitrogén-oxid	víz ²

¹ Az aceton nem használható olívatörkölyből készült olaj finomítására.

² Az etanol és a víz (amely savassága vagy lúgossága beállítására szolgáló anyagot is tartalmazhat) extrakciós oldószerként korlátozás nélkül használható.

Extrakciós oldószerek élelmiszerek és élelmiszer adalékok előállítására

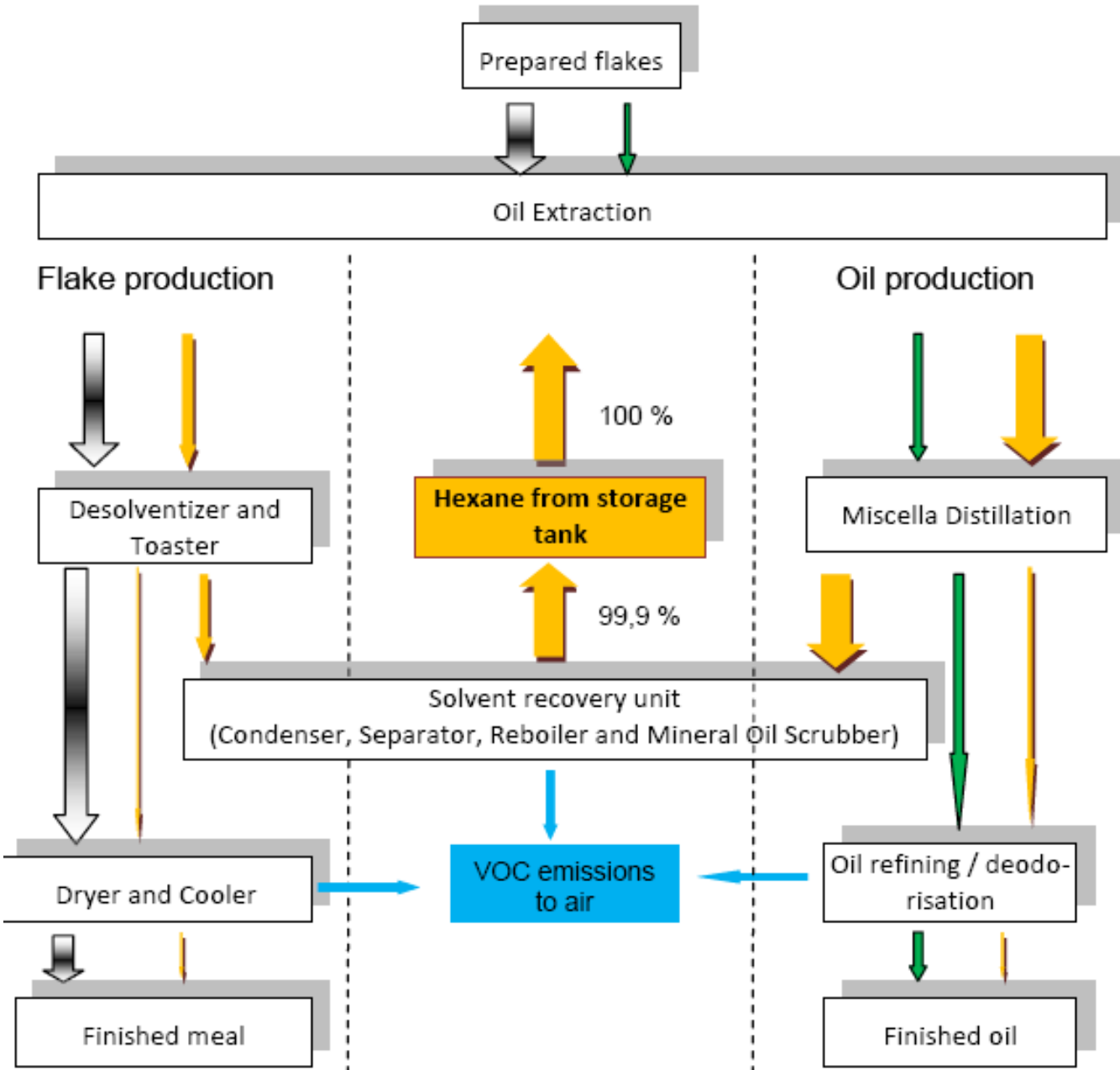
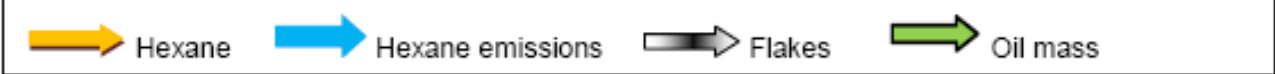
Név	Felhasználás	Termékekben megengedett maradék
hexán ¹	Zsírok és olajok előállítása frakcionálása, kakaóvaj előállítása; Fehérjék, lisztek, darák zsírmentesítése; Zsírmentes gabonacsírák előállítása	1 mg/kg zsírokban, olajokban, kakaóvajban; 10 mg/kg az élelmiszerekben, amelyek a zsírmentes fehérjét, lisztet tartalmazzák; 30 mg/kg a zsírmentes szója termékekben; 5 mg/kg a zsírmentes csírában
metil-acetát	Koffeinmentesítés, izgató és keserű anyagok eltávolítása kávéból és teából; Cukor kinyerése melaszból	20 mg/kg kávé ill. tea; 1 mg/kg cukor
etil-metil-ke-ton ²	Zsírok és olajok frakcionálása; Koffeinmentesítés, izgató és keserű anyagok eltávolítása kávéból és teából	5 mg/kg zsír ill. olaj; 20 mg/kg kávé ill. tea
diklór-metán	Koffeinmentesítés, izgató és keserű anyagok eltávolítása kávéból és teából	2 mg/kg pörkölt kávé; 5 mg/kg tea

Extrakciós oldószerek természetes ízesítők és aromák kinyerésére

Név	<i>A megengedett maradék az élelmiszerben, amelyben a kivonatot felhasználják</i>
dietil-éter	2 mg/kg
hexán ¹	1 mg/kg
ciklohexán	1 mg/kg
metil-acetát	1 mg/kg
bután-1-ol	1 mg/kg
bután-2-ol	1 mg/kg
etil-metil-ke-ton ¹	1 mg/kg
diklór-metán	0,02 mg/kg
propán-1-ol	1 mg/kg
1,1,1,2-tetrafluor-etán	0,02 mg/kg

Extrakciós oldószerek fizikai-kémiai jellemzői

Név	<i>n</i>-hexán	izohexán <i>n</i>	etil- alkohol	izopropil -alkohol	etil- acetát	aceton
CAS-szám	110543	107835	64176	67630	141786	67641
Képlet	C_6H_{14}	C_6H_{14}	C_2H_6O	C_3H_8O	$C_4H_8O_2$	C_3H_6O
Móltömeg	86,18	86,18	46,07	60,11	88,11	58,08
Sűrűség, kg/m ³	671	653	785	818	902	791
Olvadáspont, °C	-95	-154	-130	-89	-84	-94
Forráspont, °C	68,7	62	78,4	82,4	77	56
Lobbanáspont, °C	-23	-7	12	12	-3 - 0	-17 – (-16)
Öngyulladás, °C	260	264	425	400	460	538
Robbanási határ, (V/V)%	1,2 – 7,7	1,2 - 7	3,3 – 19,0	2,5 – 12,0	2,3 – 11,4	2,2 - 13
Párolgáshő, kJ/kg	334,5	324,1	854,1	667,0	430,8	512,3
Fajhő, kJ/kgK	2,23	2,23	2,55	2,50	2,13	2,14
Oldhatóság vízben ¹	nem	nem	old.	old.	korl.	old.



Növényolaj gyártás >10 t/év

- Kibocsájtási határértékek:

Állati zsír: 1,5 kg/t;

Ricinus: 3 kg/t;

Repcemag: 1 kg/t;

Napraforgómag: 1 kg/t;

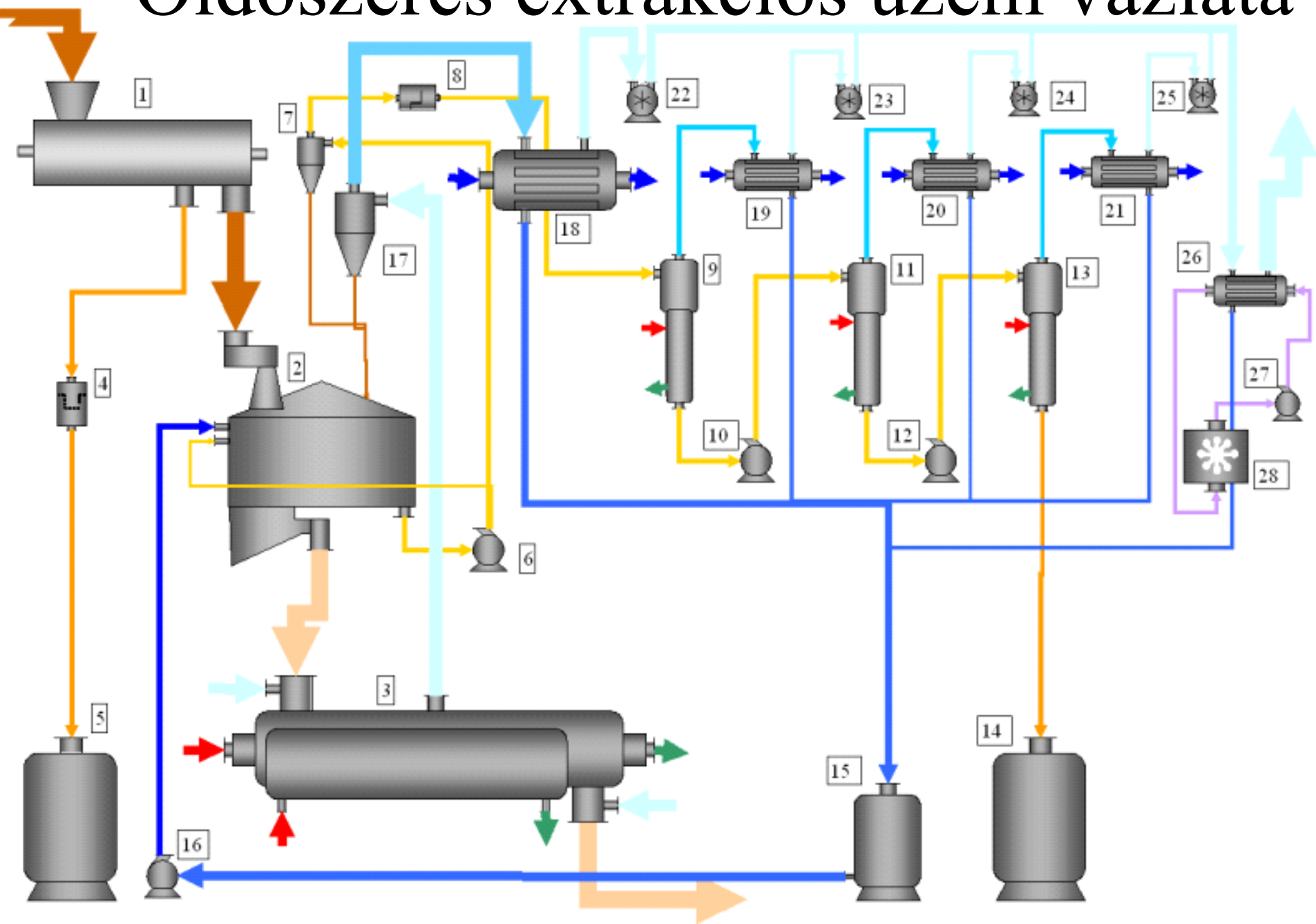
Szójabab (normál őrlés, sajtolás): 0,8 kg/t;

Szójabab (fehér pelyhes üledék): 1,2 kg/t;

Egyéb magvak és növényi anyagok: 3 kg/t ⁽⁴⁾

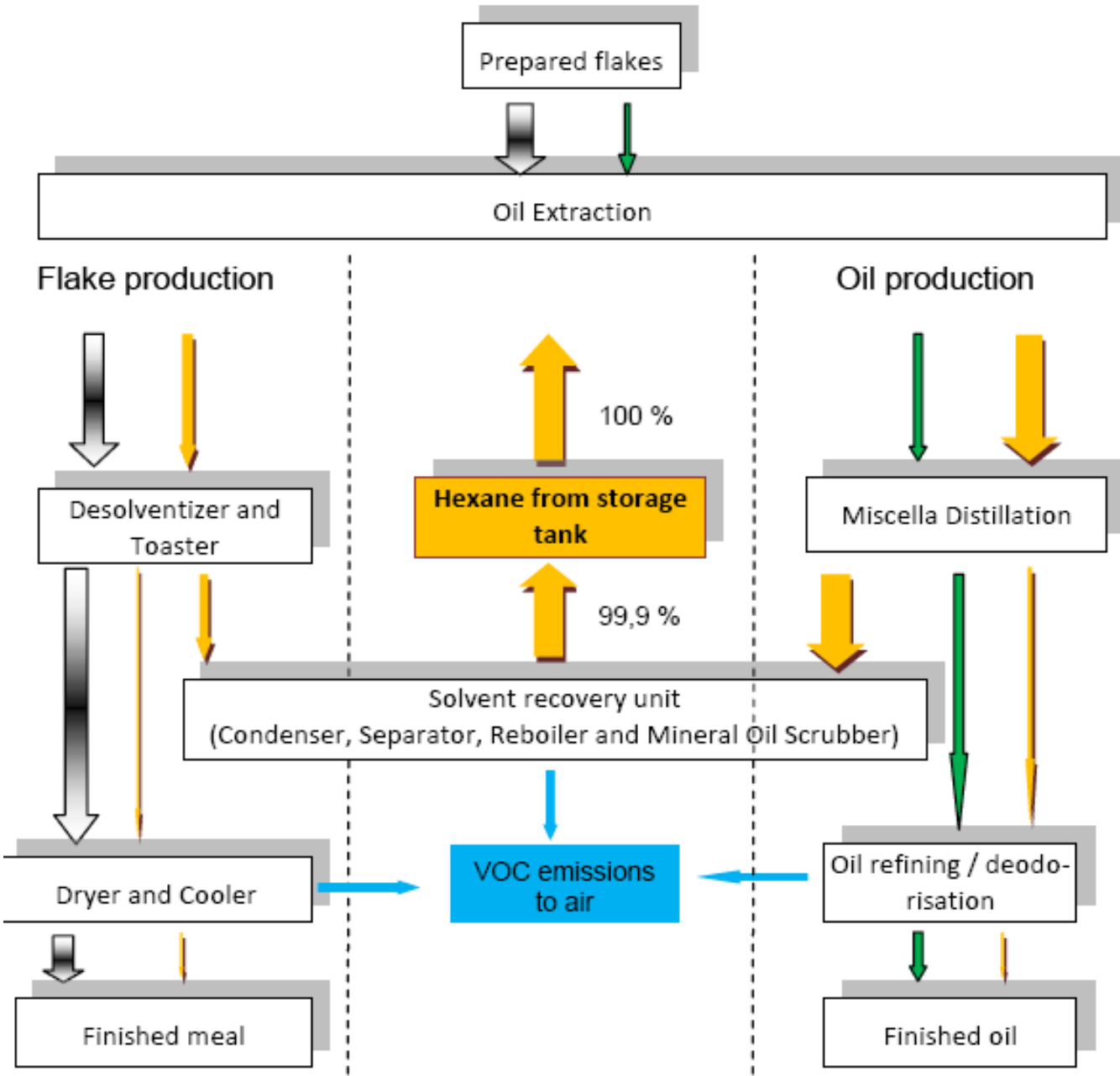
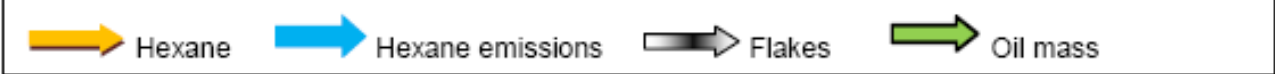
⁽⁴⁾ A teljes kibocsájtási határértéket olyan berendezésekre, amelyek adagonként dolgozzák föl a magvakat illetve egyéb növényi anyagokat, az illetékes hatóság minden esetet külön vizsgálva, a legjobb elérhető technológia alapján állapítja meg.

Oldószeres extrakciós üzem vázlatja



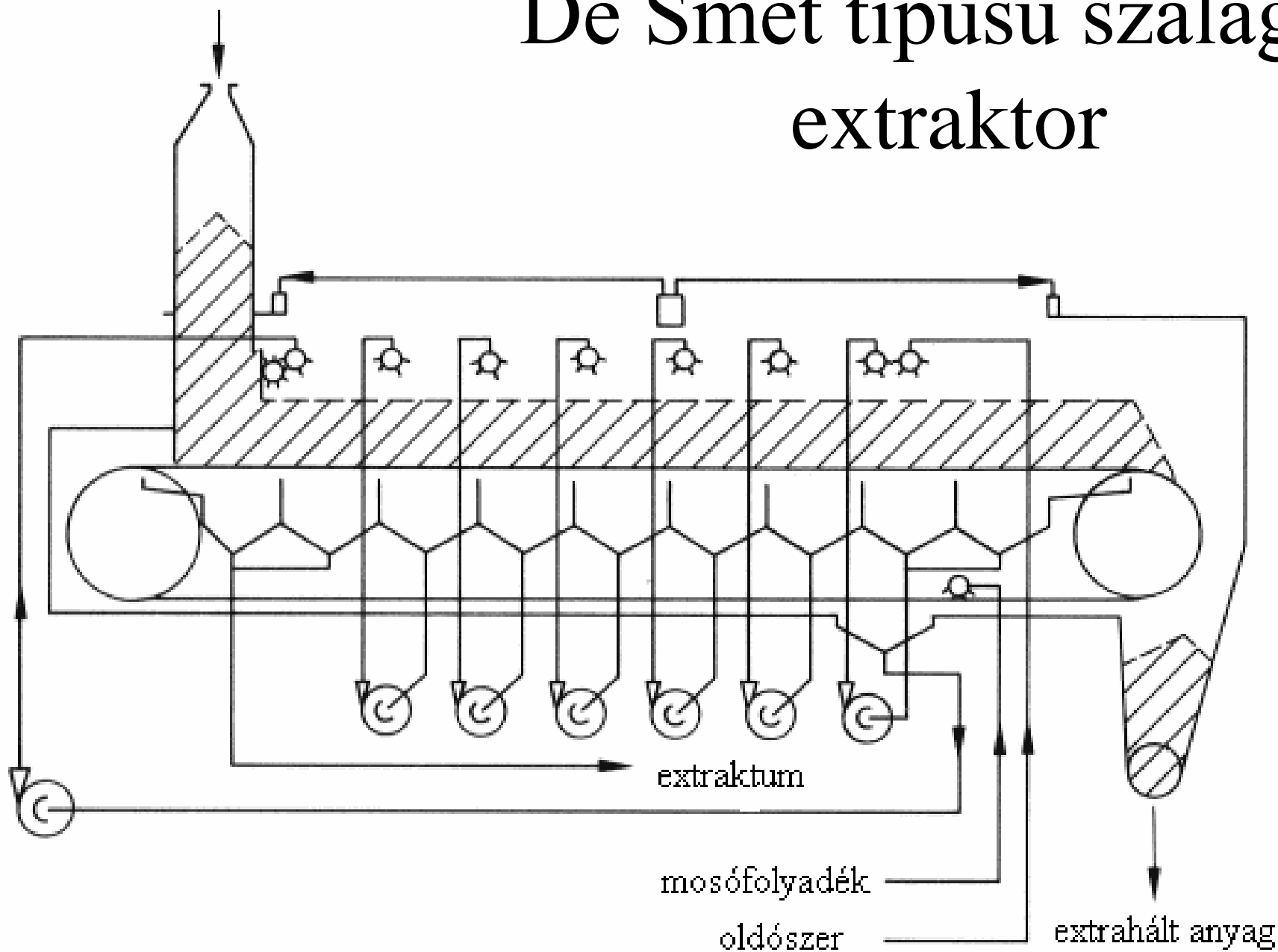
Oldószeres extrakciós üzem





De Smet típusú szalagos extraktor

nyersanyag



extraktum

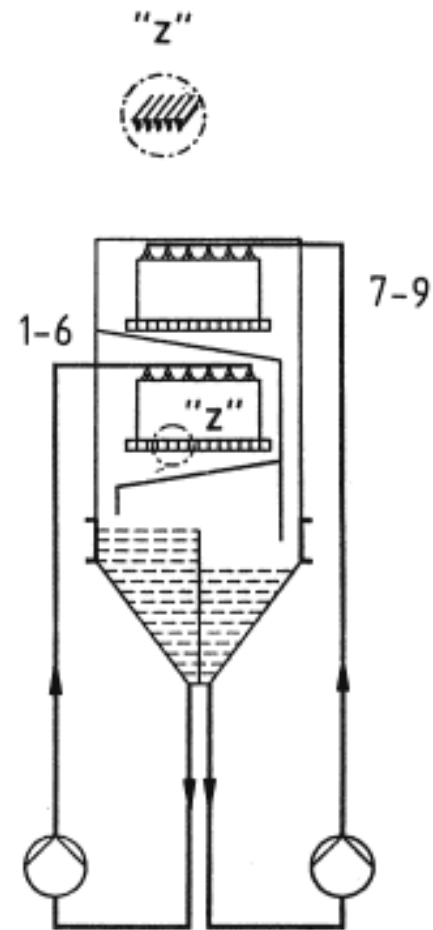
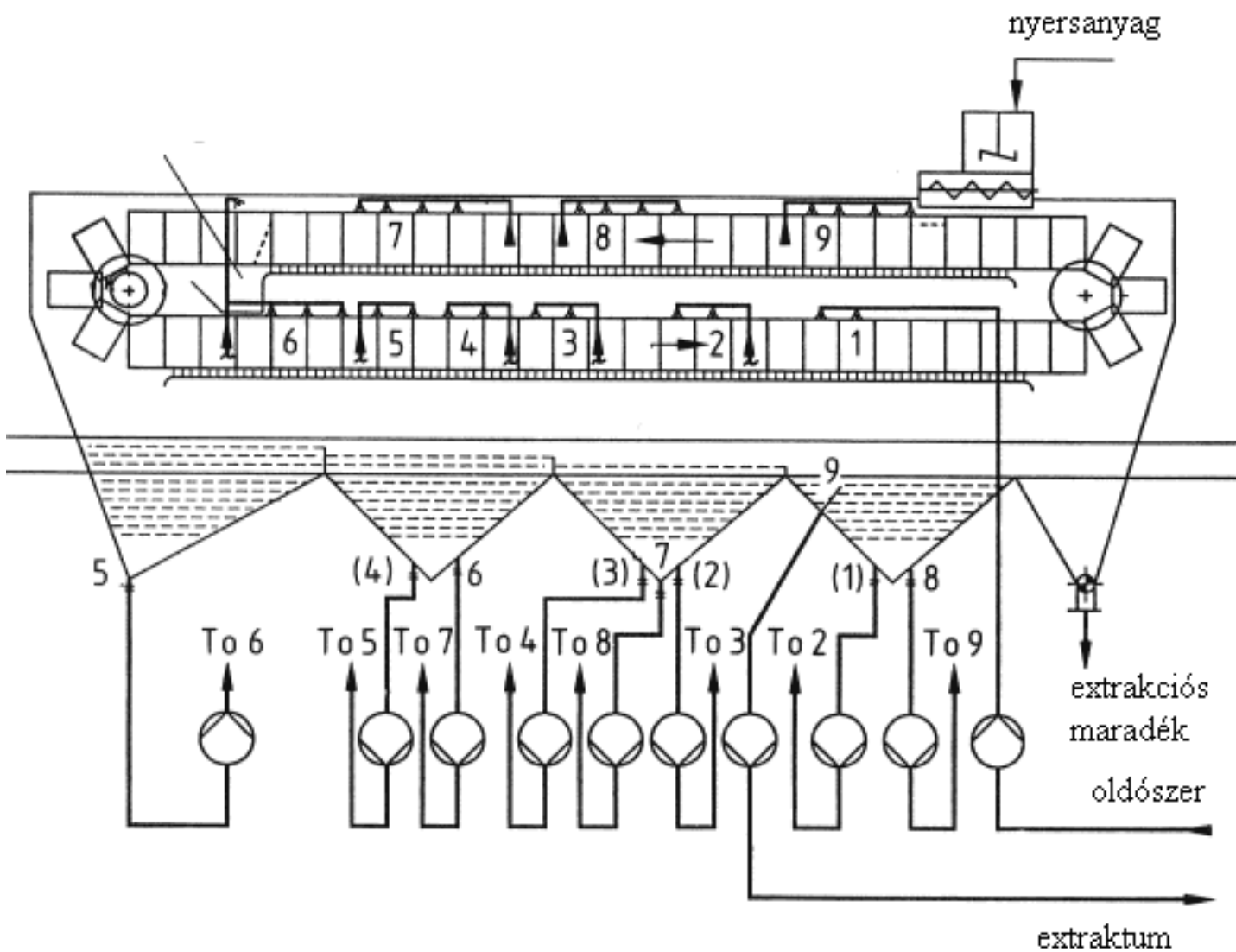
mosófolyadék

oldószer

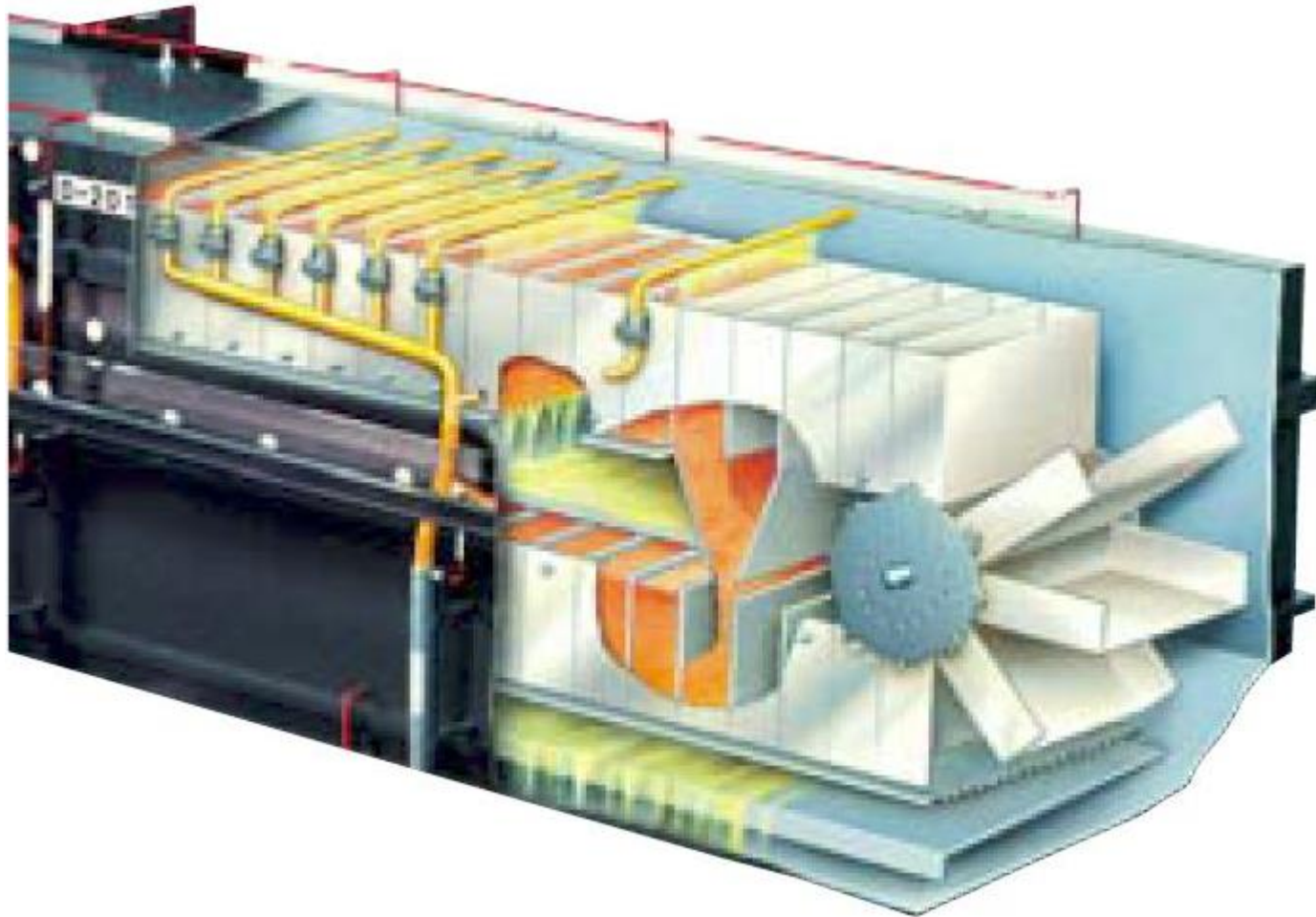
extrahált anyag



Lurgi extraktor



Lurgi ekstraktor



Lurgi ekstraktor



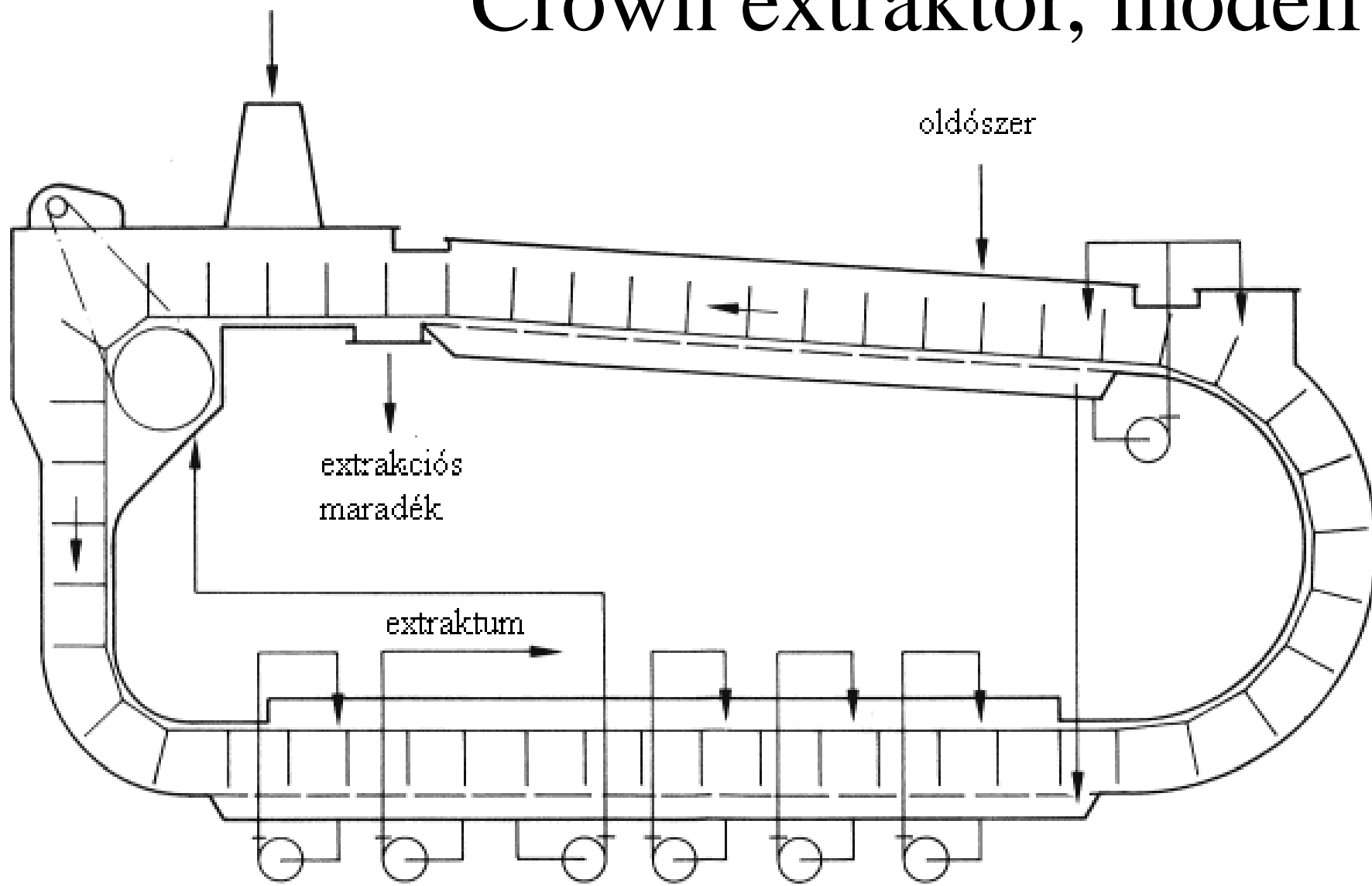
Crown extractor, model II

nyersanyag

oldószer

extrakciós
maradék

extraktum



Crown extraktor, modell II

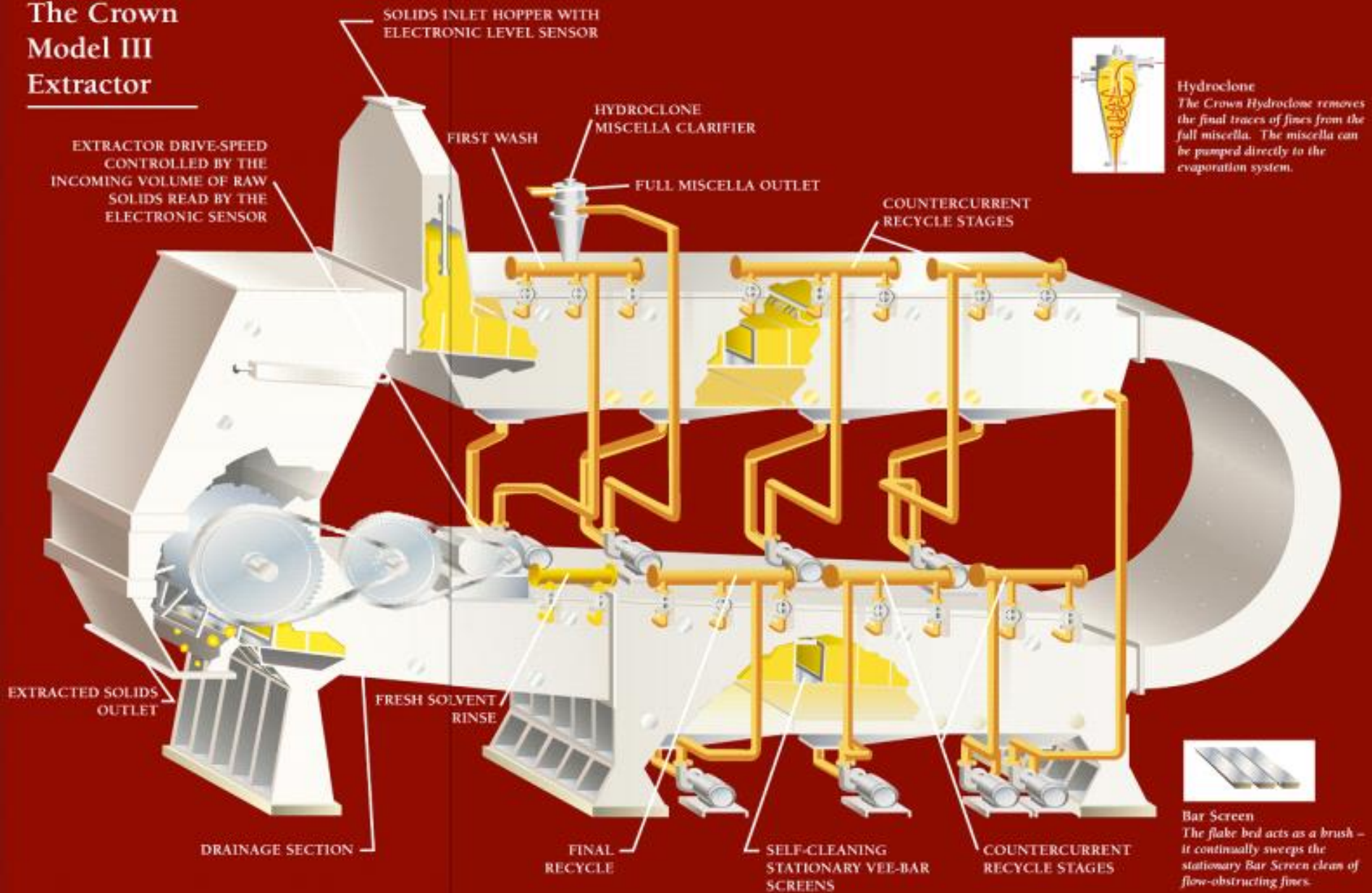


Crown ekstraktor, modell II

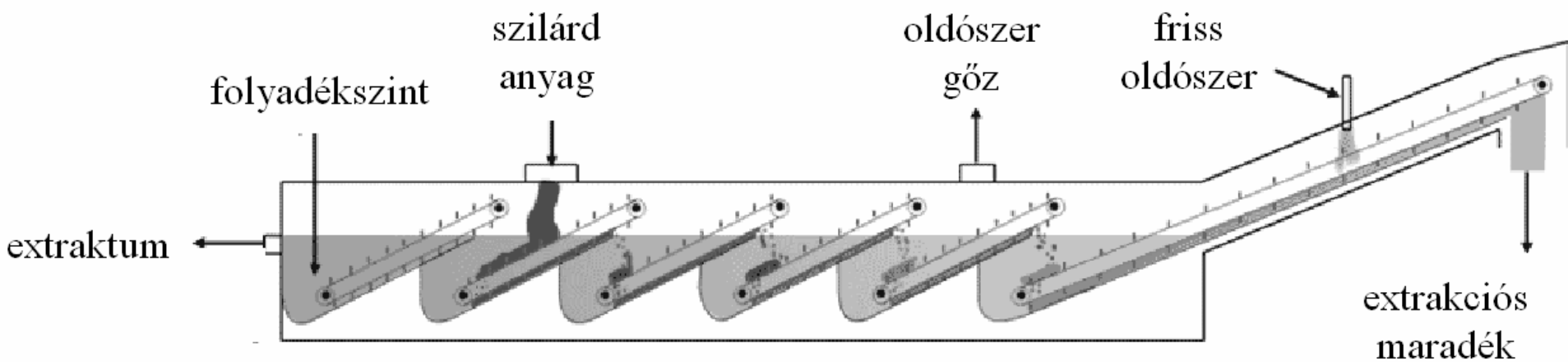


Crown ekstraktor, model III

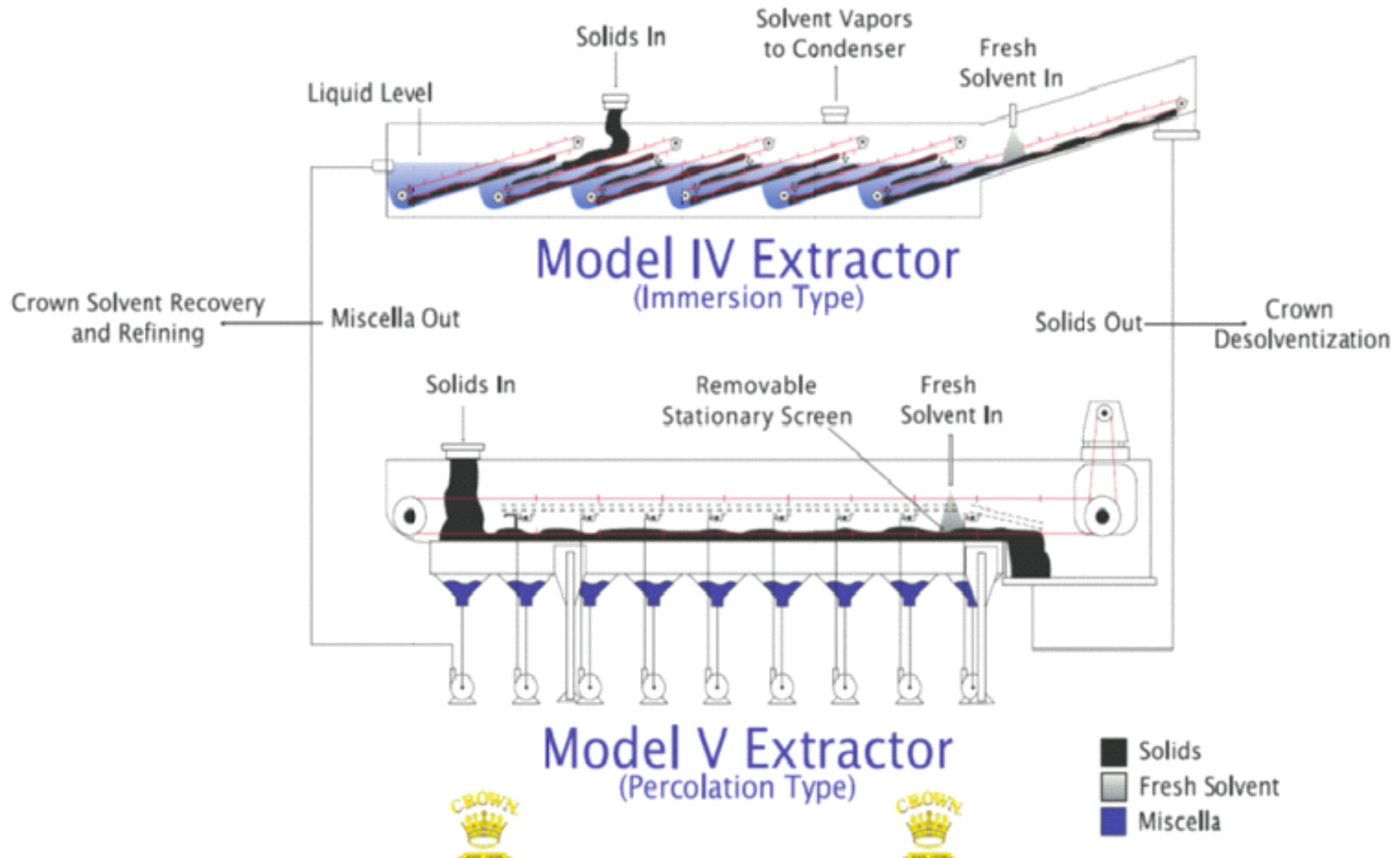
The Crown Model III Extractor



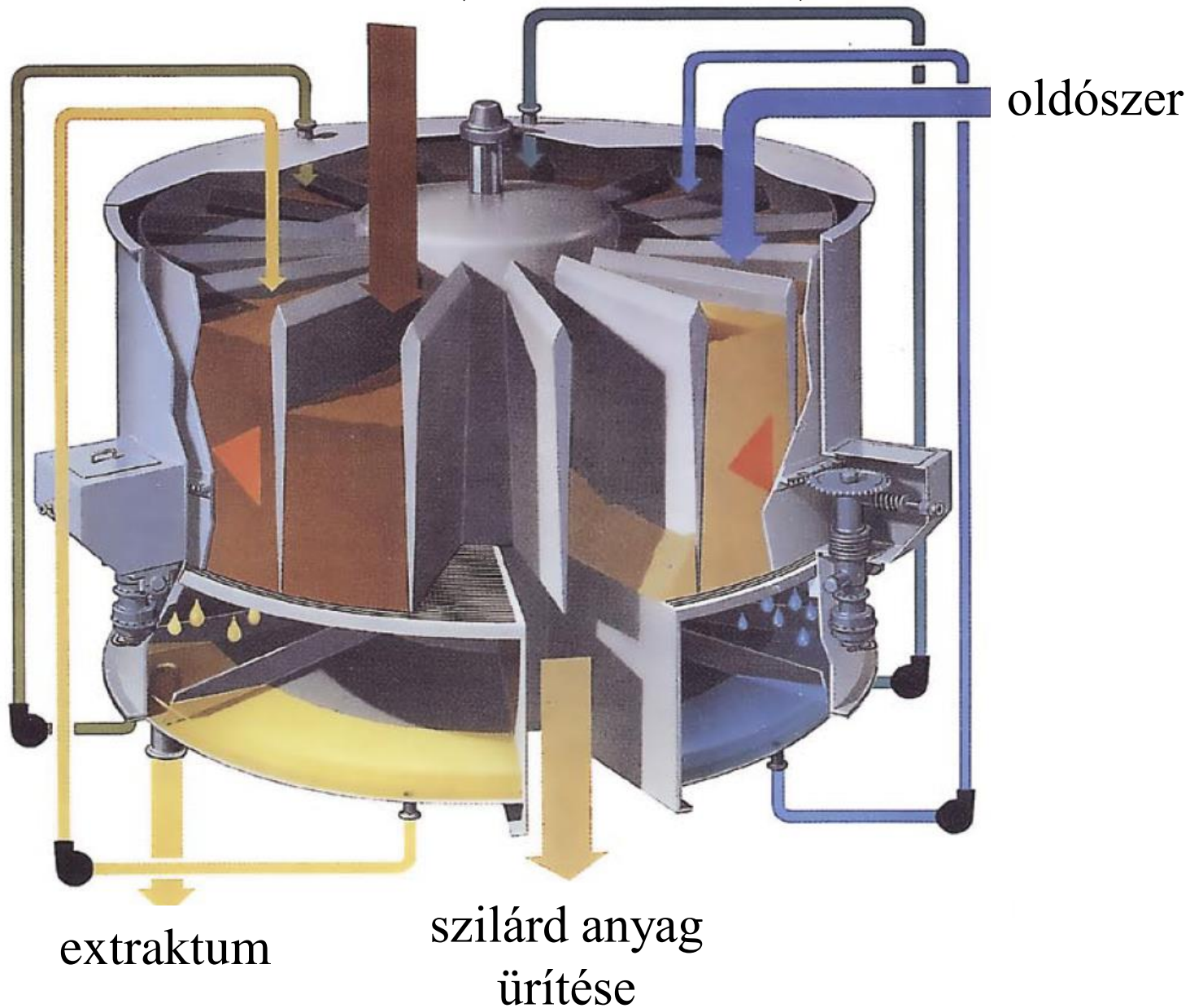
Crown extractor, model IV



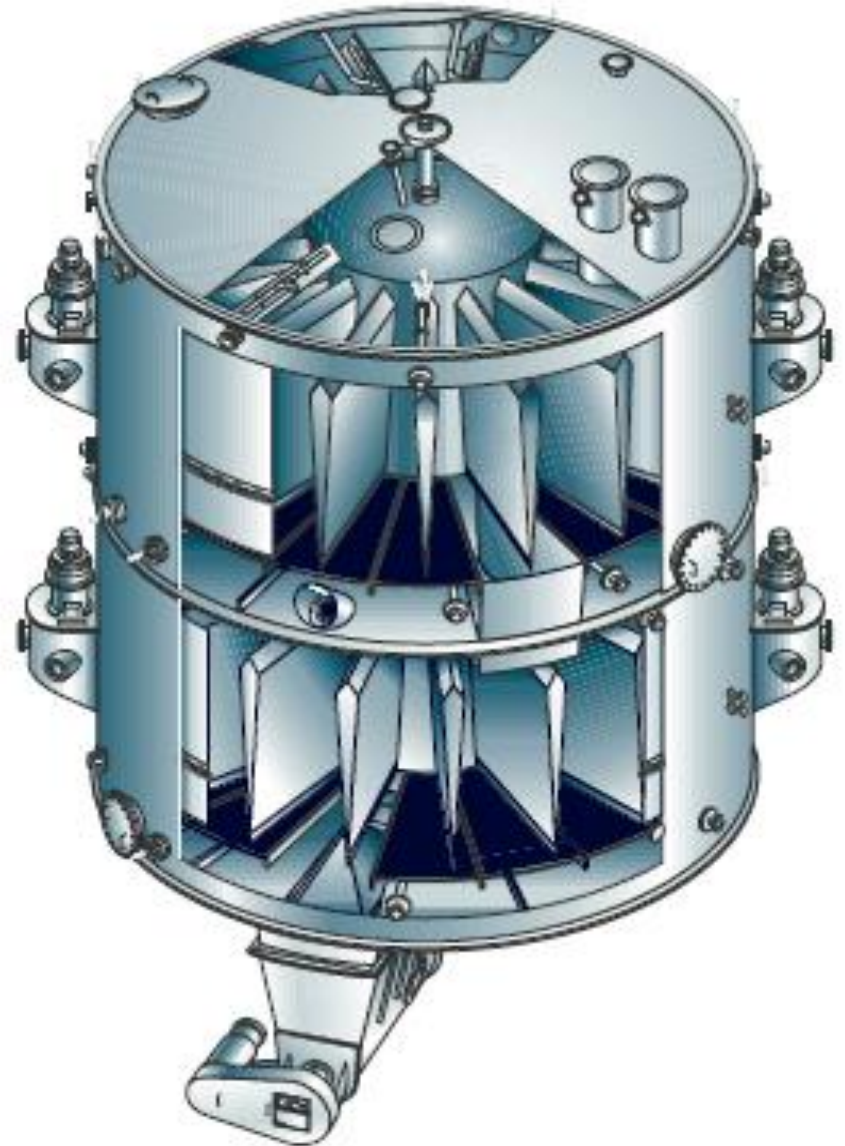
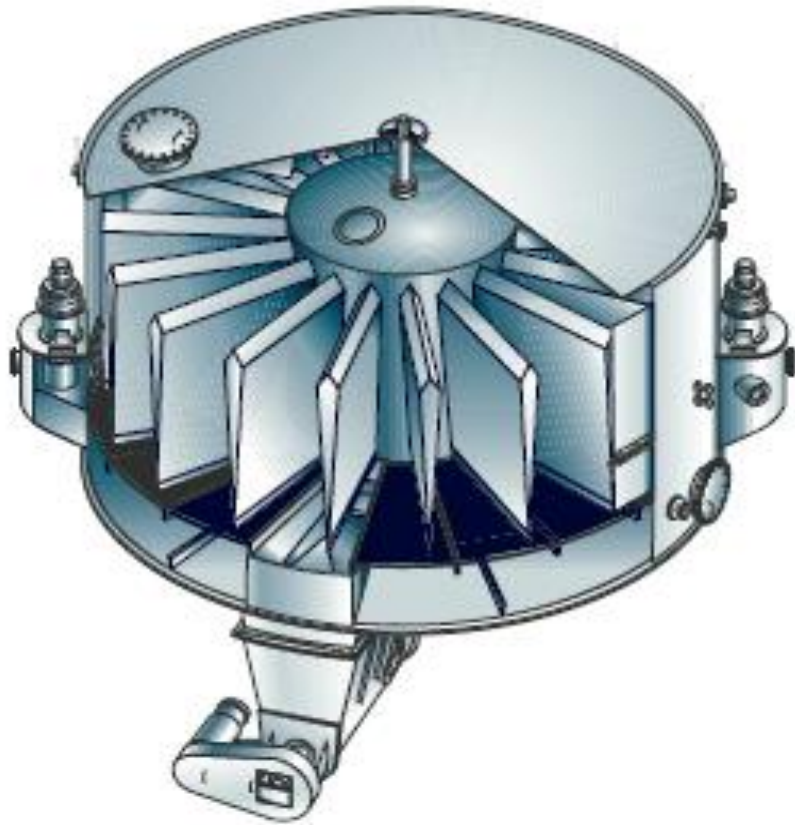
CROWN MODEL IV AND MODEL V EXTRACTORS



Karusszel- (Rotocel-) extraktor



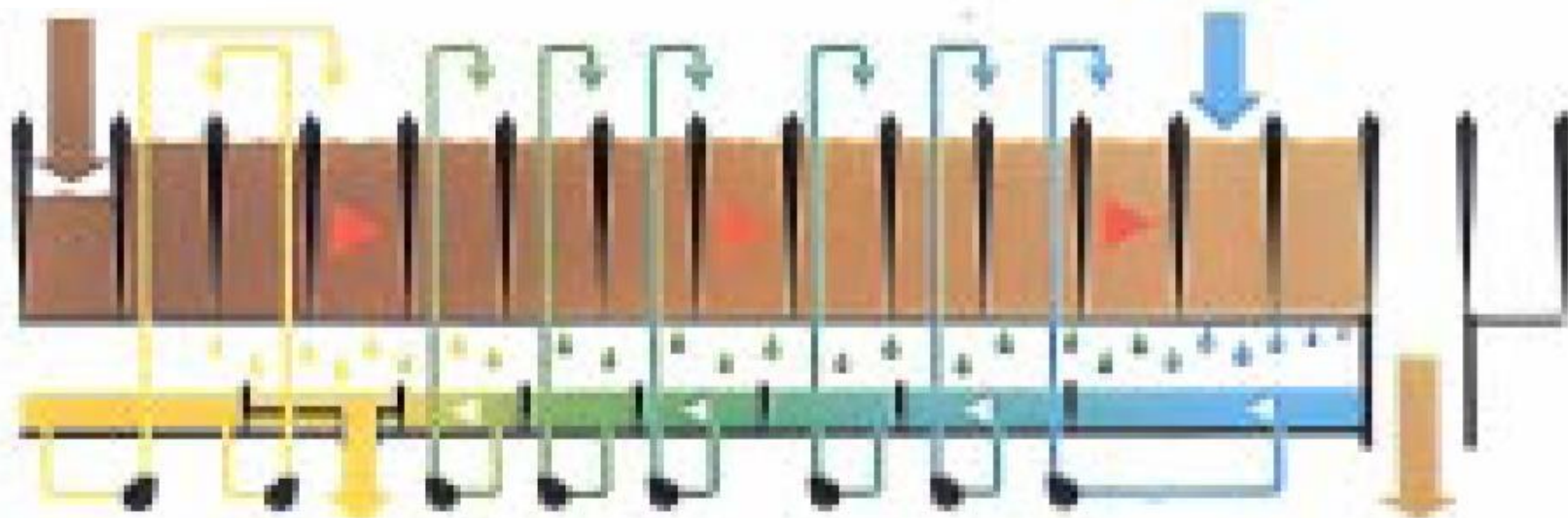
Karusszel- (Rotocel-) extraktor



Karusszel- (Rotocel-) extraktor

szilárd anyag
betöltés

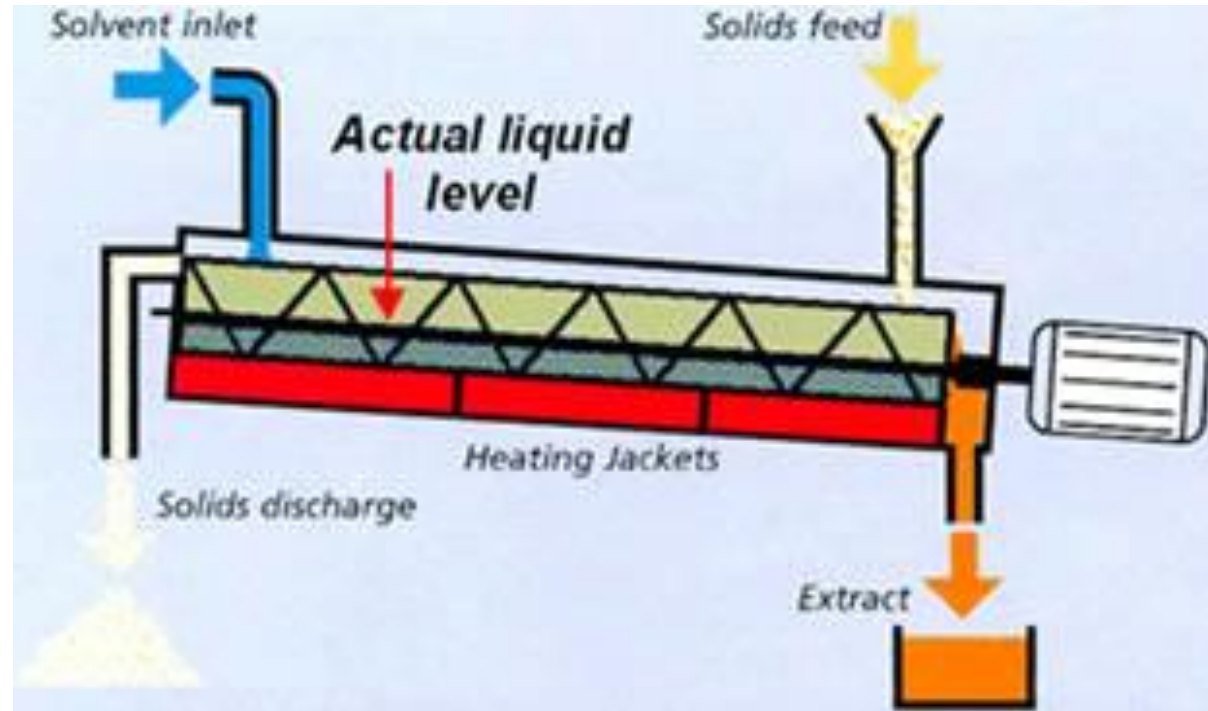
oldószer

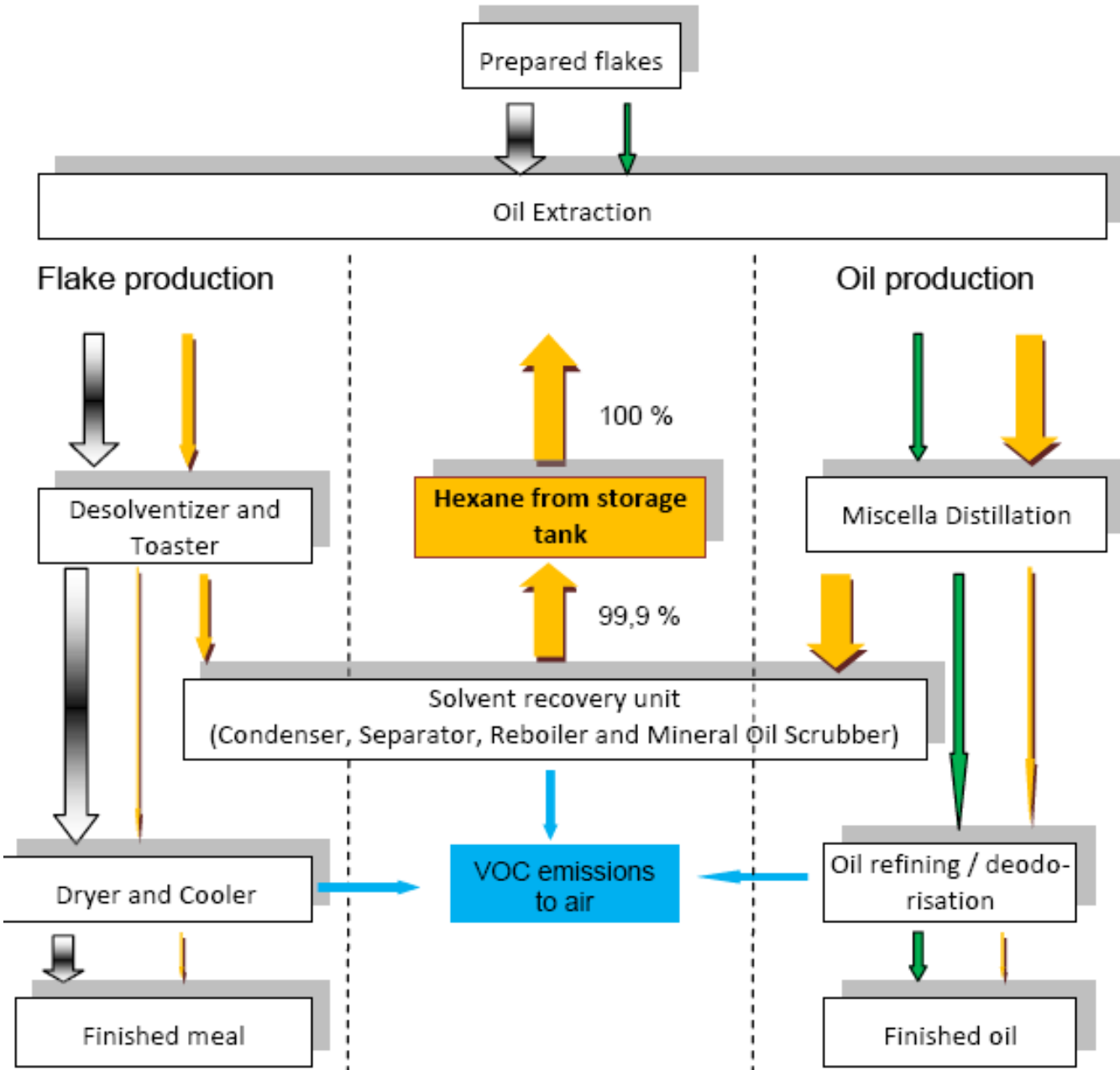
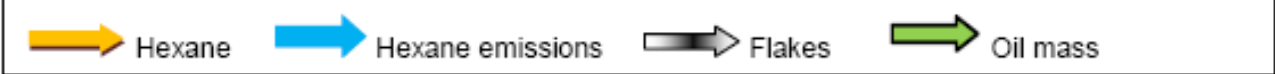


extraktum

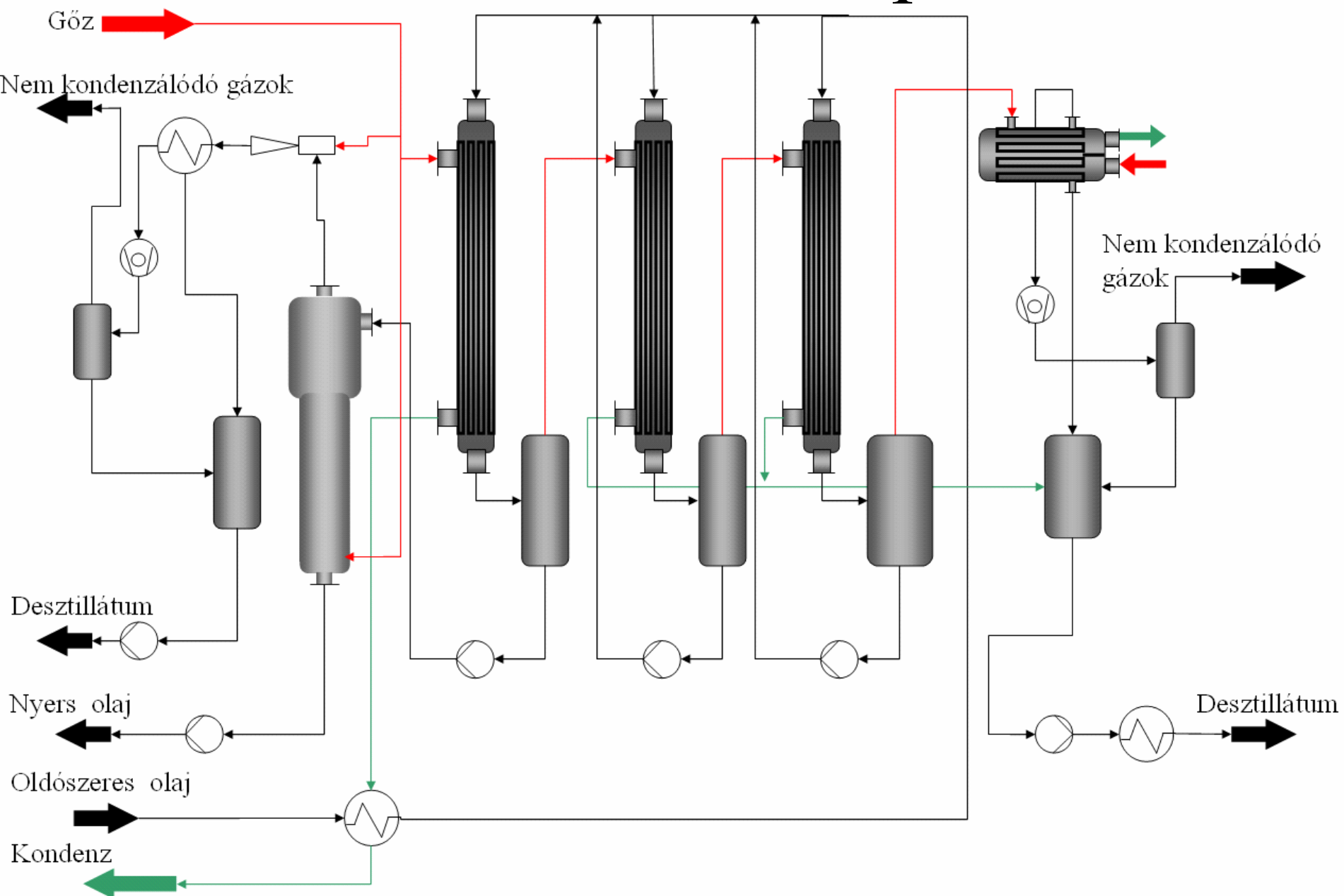
szilárd anyag
ürítése

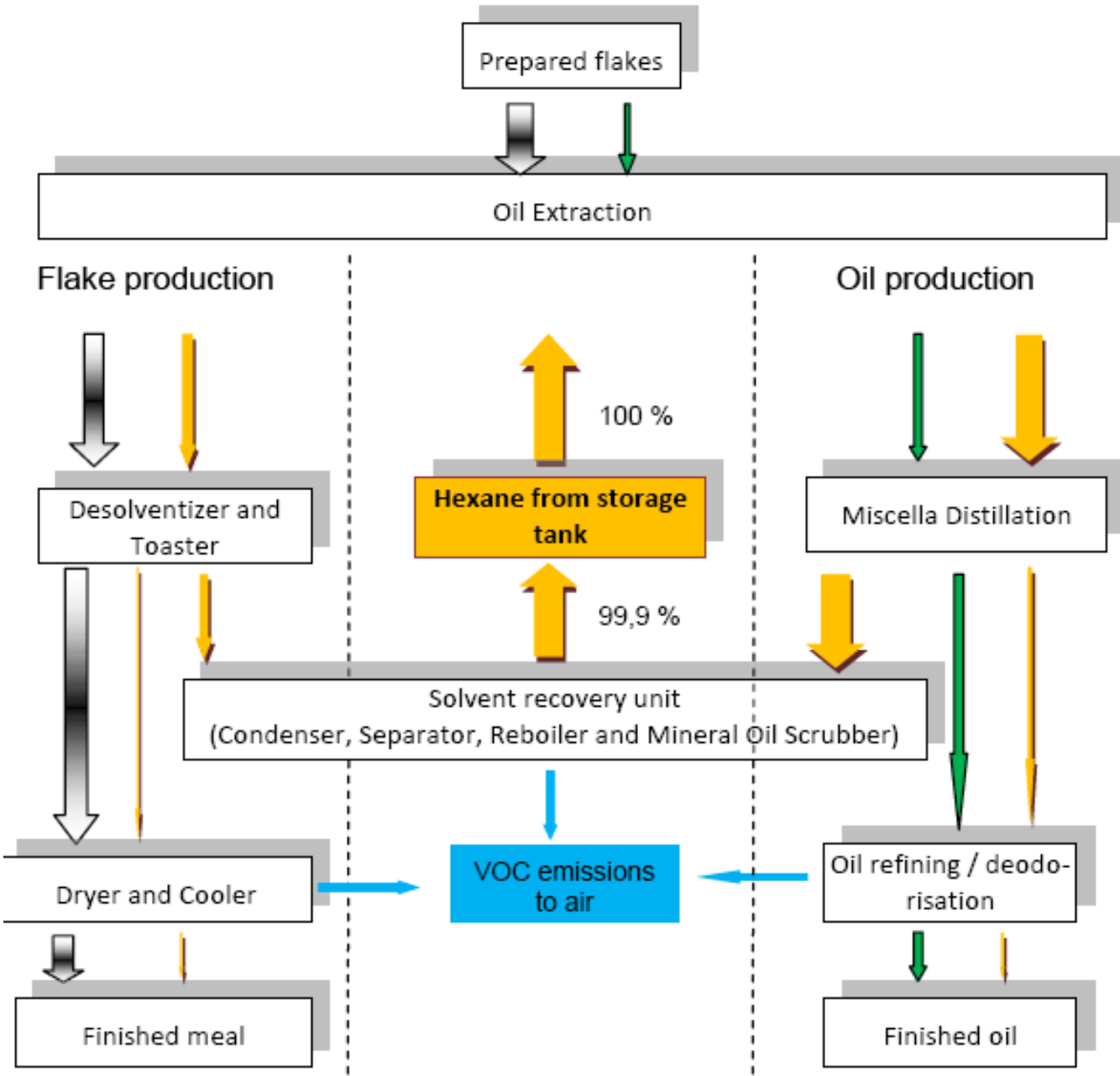
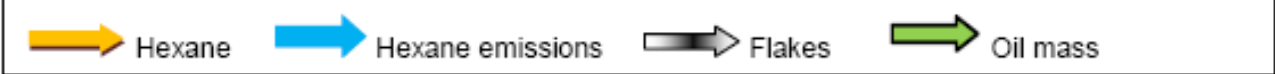
CONTEX-extraktor



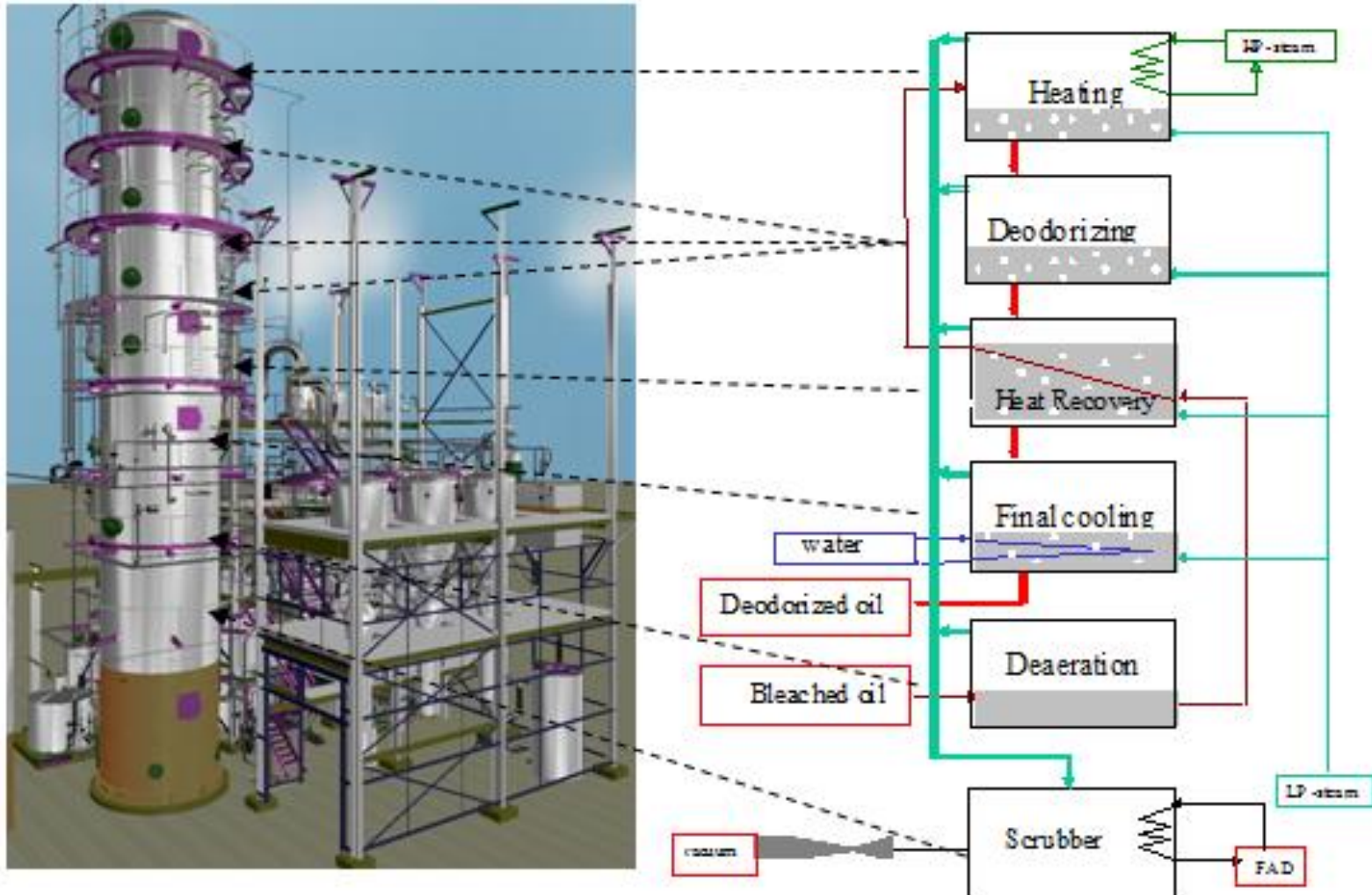


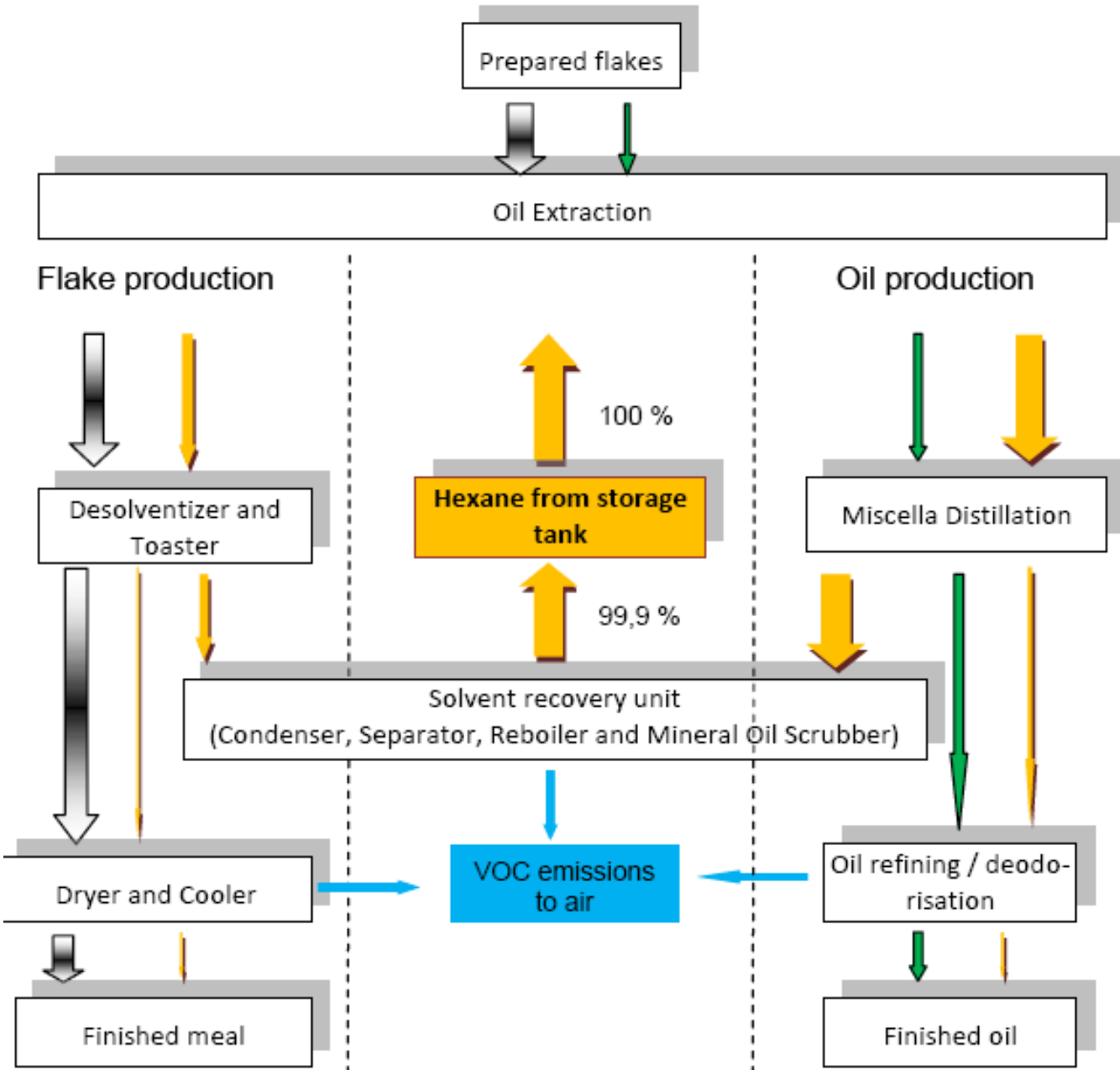
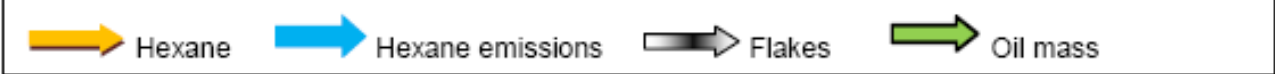
Három-tesztéses esőfilmes bepárló rendszer



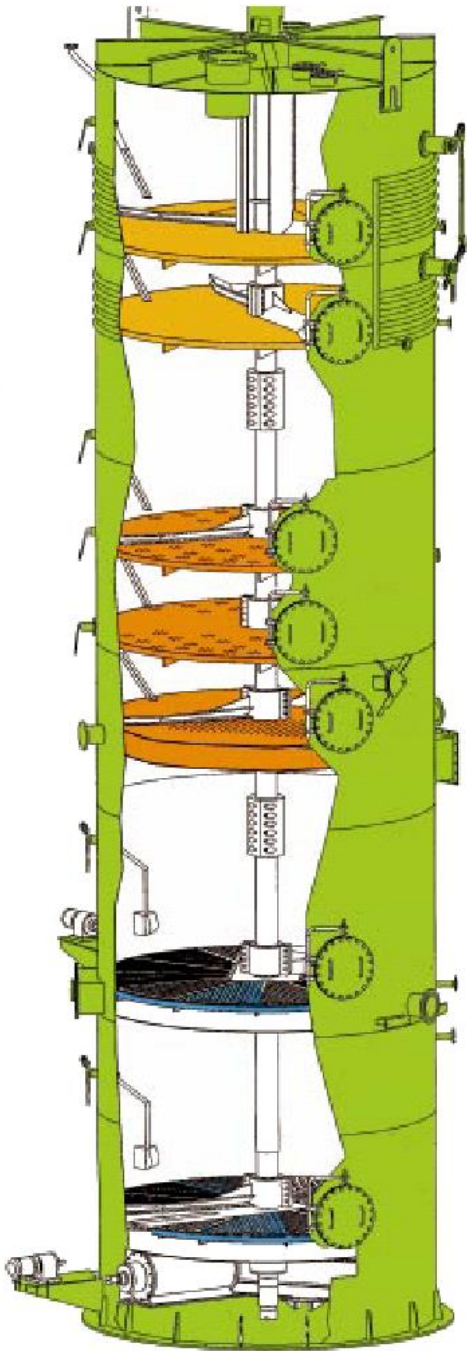


Dezodorálás

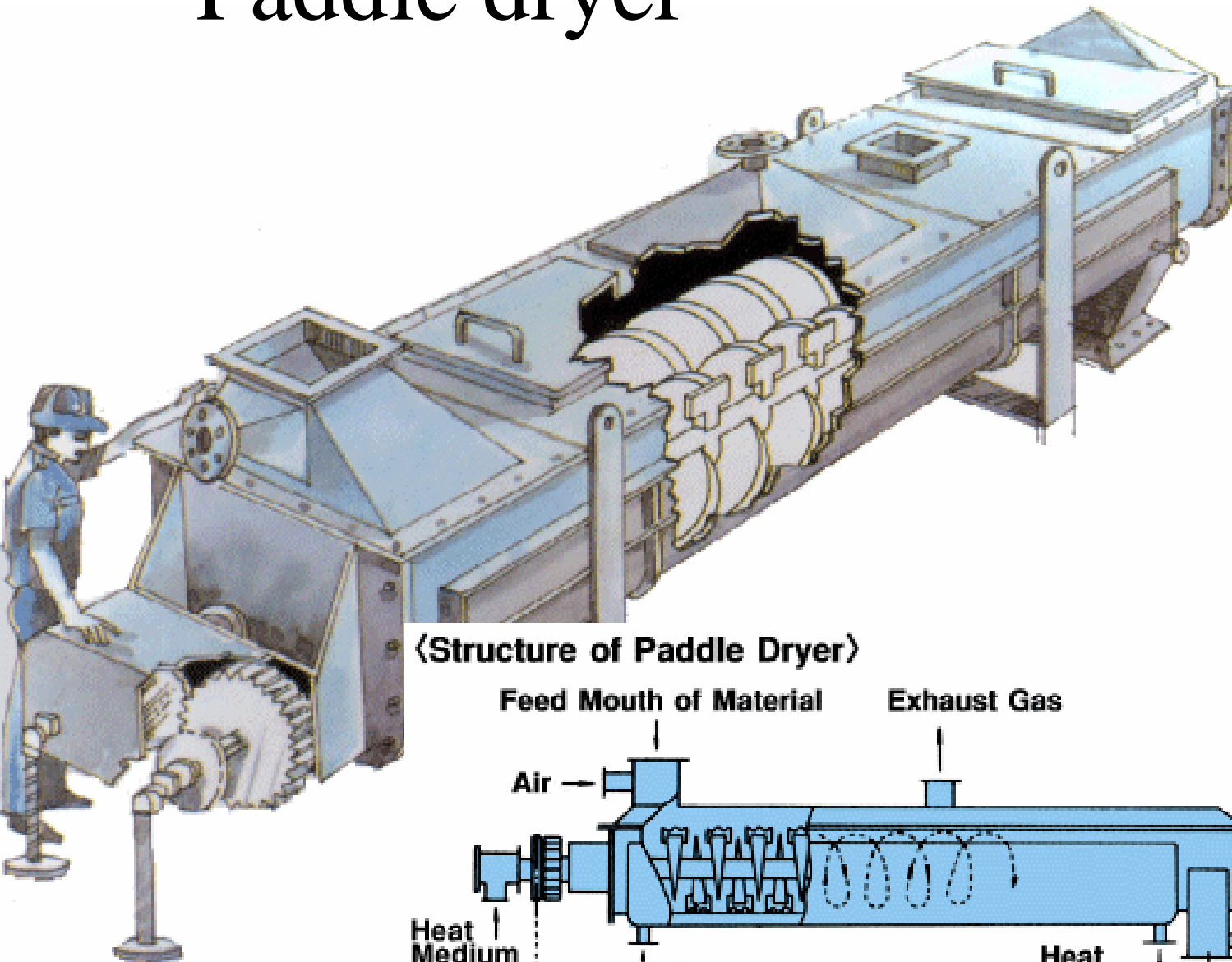




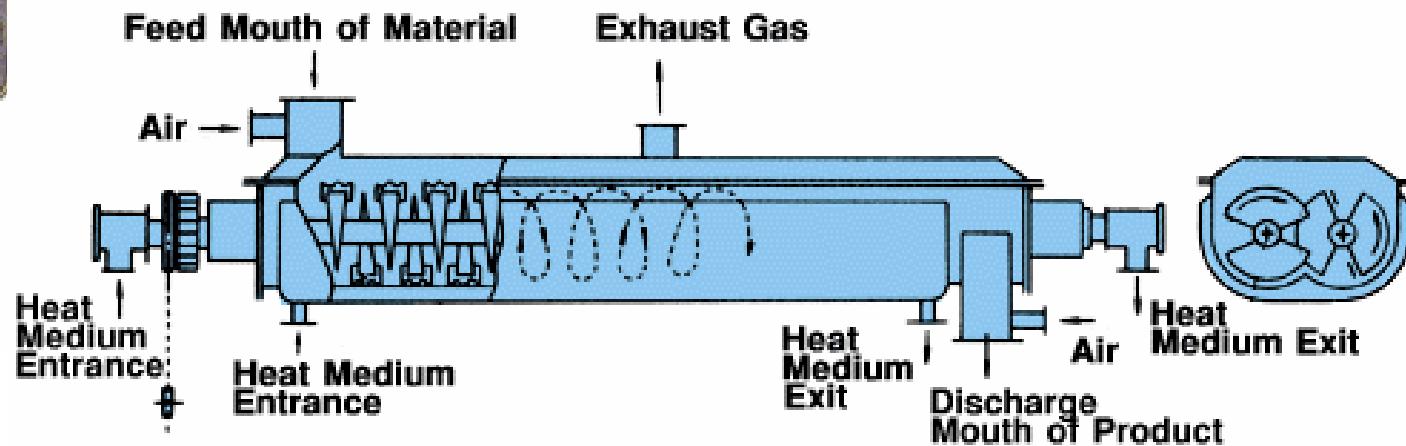
Krupp-tosztter



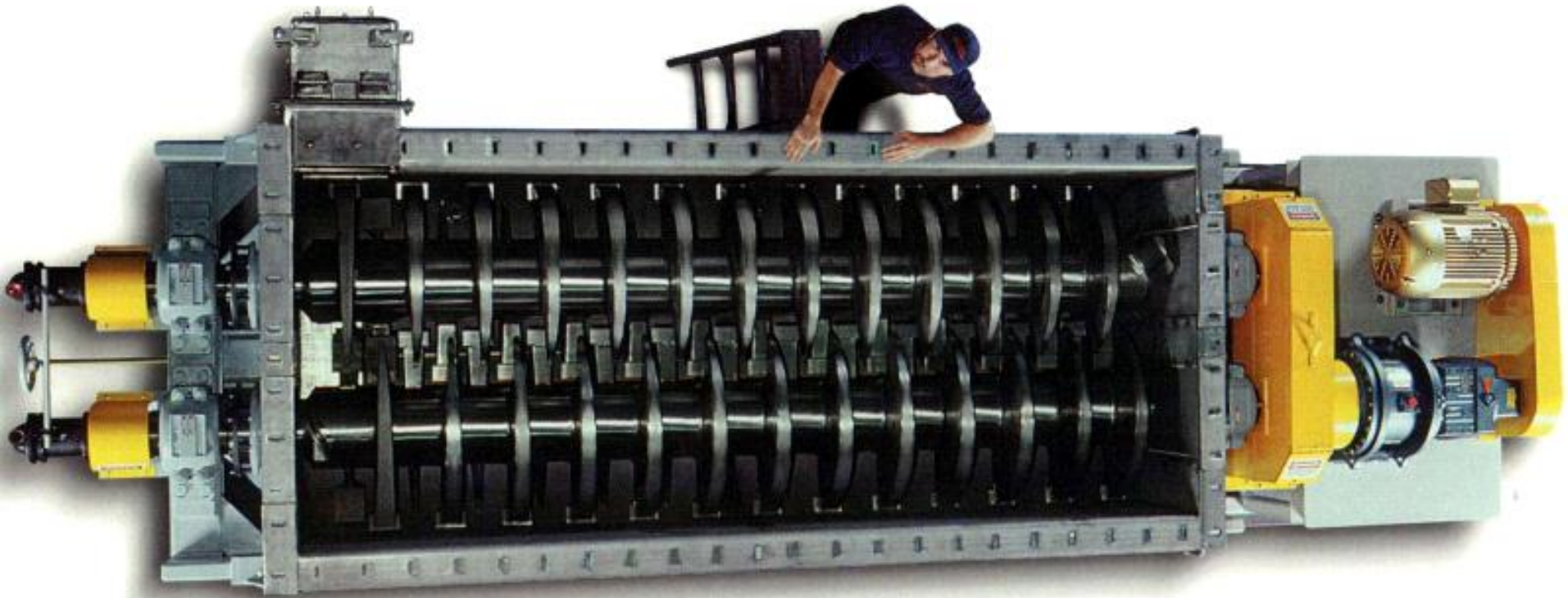
Paddle dryer



<Structure of Paddle Dryer>



Paddle dryer



Hexán tartalom

Component	Value
Oil content in prepared flakes	6 – 11%
Miscella	10 – 30 % oil, 70 - 90 % hexane
Hexane in crude oil	~ 0.02 -0.05 kg per tonne used seed
Finished oil	~ 1 ppm
Mineral oil scrubber hexane emissions	0.05 – 0.15 kg per tonne used seed
Hexane concentration in exhaust air after mineral oil system	10 – 25 g/m ³
Hexane emission into exhaust air from Meal dryer/cooler	0.01 – 0.05 kg per tonne used seed
Hexane in finished meal	300 – 500 ppm
Hexane emission during storage of meal	~ 200 ppm
Tank breathing and fugitive emission	~0.01 kg per tonne used seed
Hexane in waste water	< 0.0001 kg per tonne used seed
Total hexane emissions	0.5 – 1.2 kg per tonne used seed*

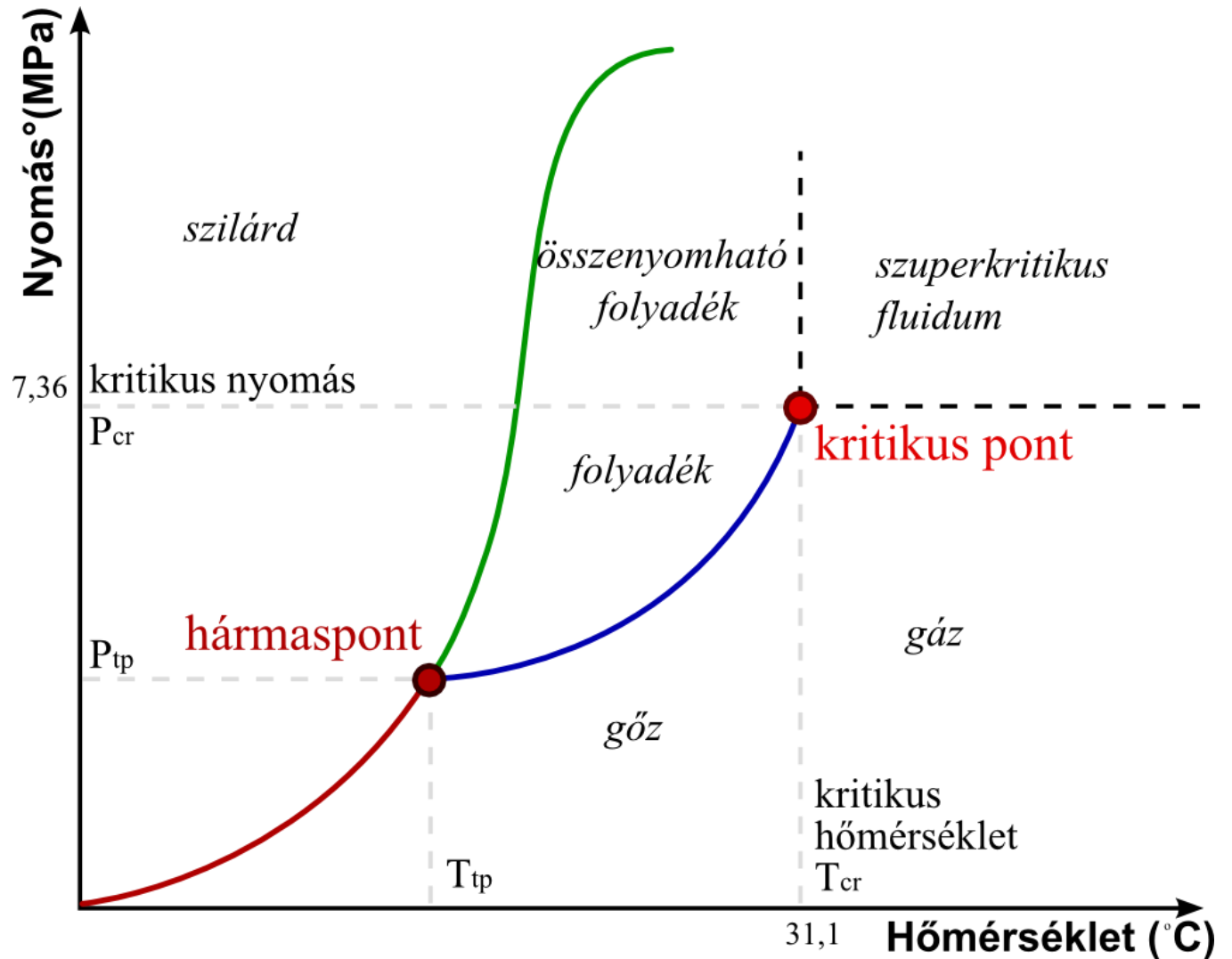
A hexán helyettesítése

- Mind egészségügyi, mind környezetvédelmi szempontból indokolt lenne a hexán kiváltása, de egyelőre csak nagyobb értékű olajoknál gazdaságos
- Megvalósítható alternatív eljárások:
 - Szuperkritikus szén-dioxidos extrakció
 - Enzimes sejtfalbontást követő vizes extrakció
 - Ultrahanggal segített feltárás
 - Ozmotikus sokk

Emisszió csökkentés

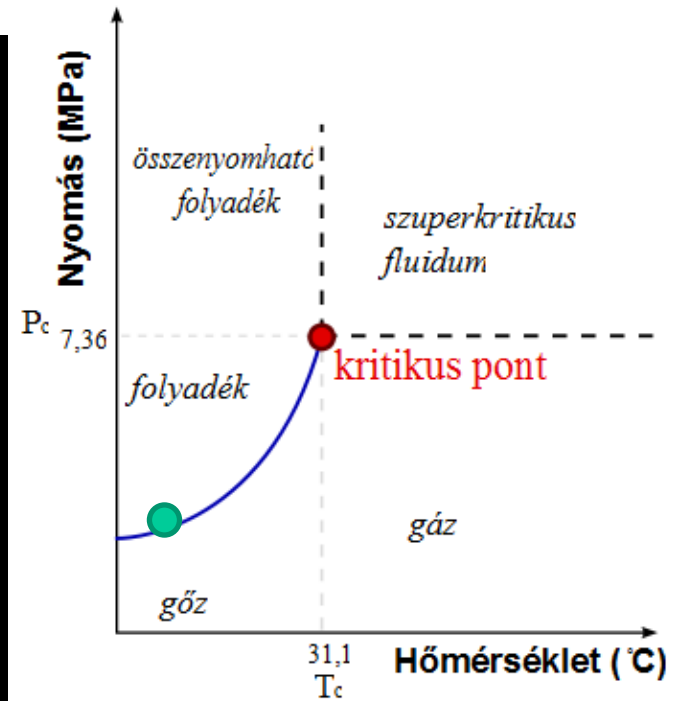
- Kondenzáltatás, elnyeletés
- Oldószer újrafelhasználás (gyáron belül)
- Technológiai fejlesztések (helyi elszívás, szivárgásmentesítés stb.)
- Szervezési lépések (pl. oldószeráram nyomonkövetése)

A szén-dioxid p-T állapotdiagramja



Szuperkritikus szén-dioxid

A szén-dioxid kritikus pontja



A szuperkritikus szén-dioxid előnyei

- ✓ Nem káros az egészségre (termékben visszamaradó koncentrációban),
- ✓ biztonságtechnikai szempontból megfelelő,
- ✓ nem lép reakcióba a kezelt anyaggal,
- ✓ relatíve nagy a sűrűsége, így jó az oldóképessége,
- ✓ alacsony a kritikus hőmérséklete és nyomása.

Az extrakció kínálta lehetőségek

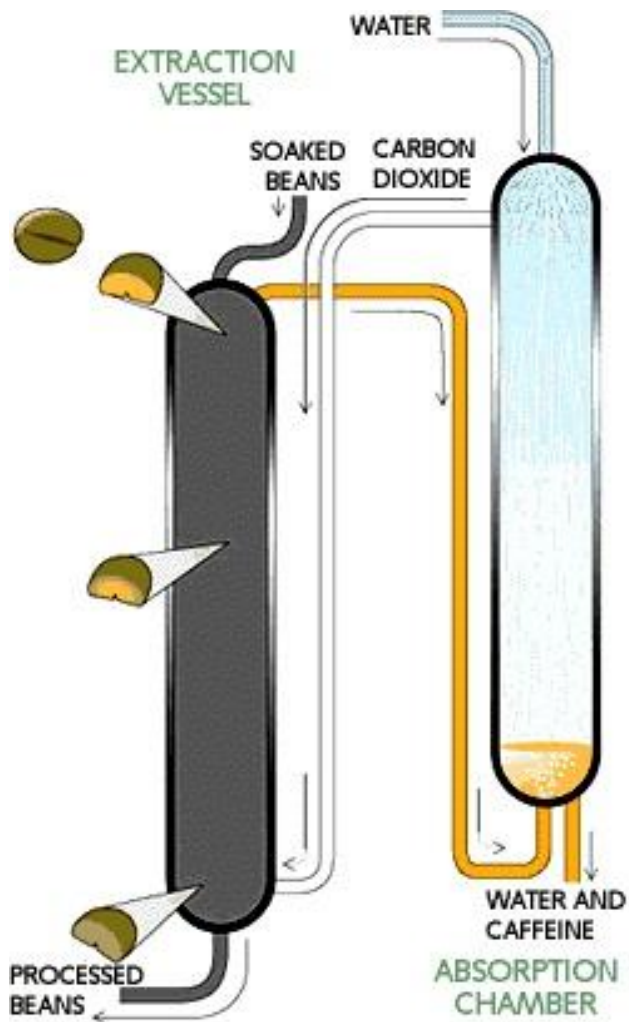
Már ipari gyakorlat:

- élelmiszeripari felhasználások pl.
 - kávé és tea koffeinmentesítése,



Evonik, 3x6,5 m³

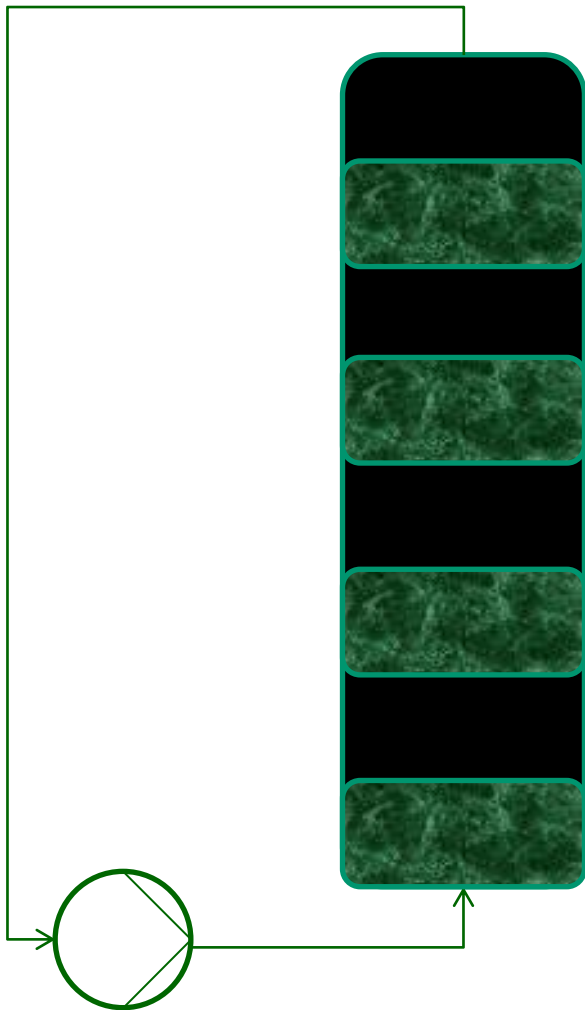
Kávé koffeinmentesítése



Olaszország

g. 10000

Tea koffeinmentesítése



Evonik,
Münchmünster,

Az extrakció kínálta lehetőségek

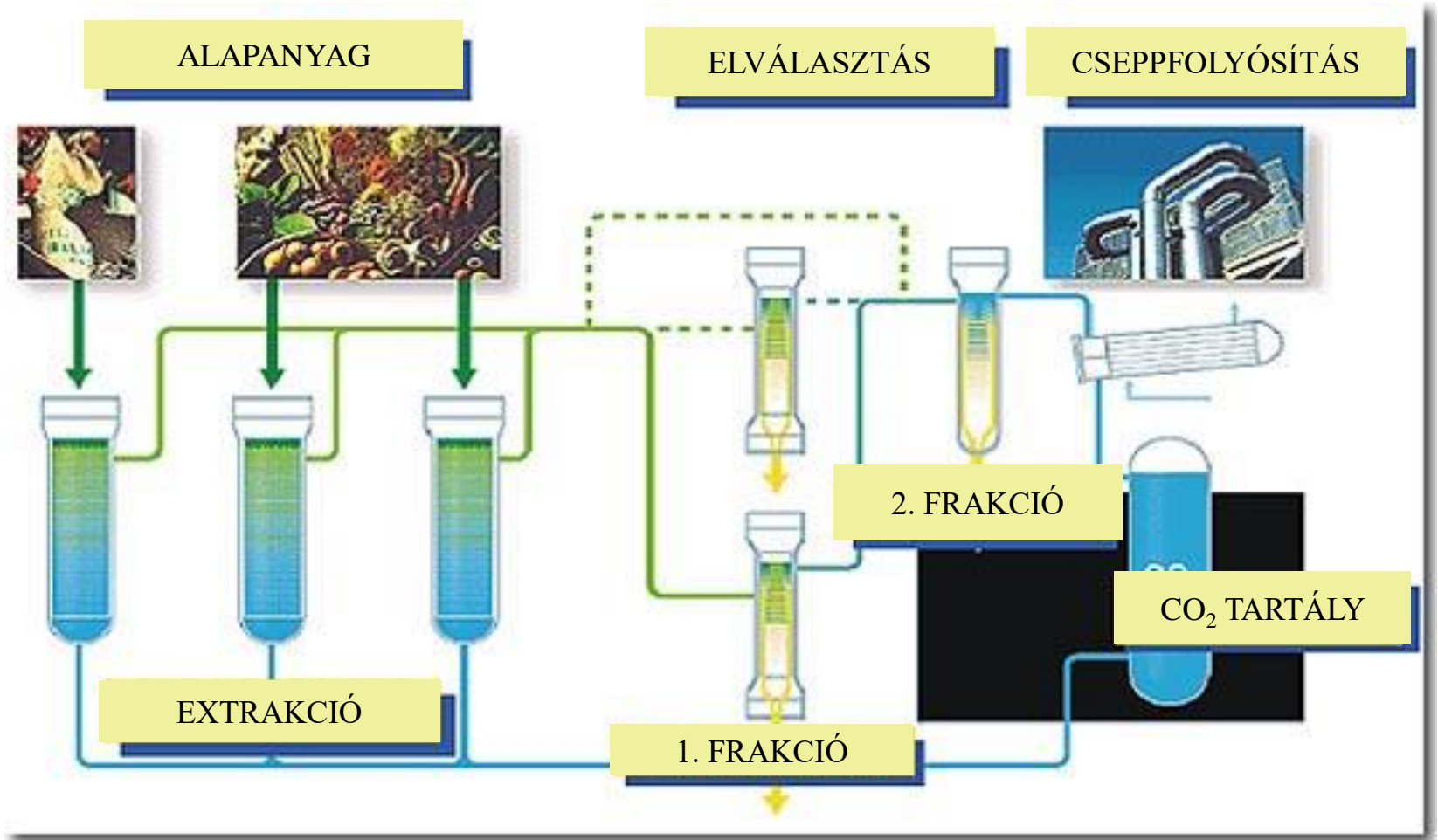
Már ipari gyakorlat:

- élelmiszeripari felhasználások pl.
 - kávé és tea koffeinmentesítése,
 - komlókivonat előállítása,
 - rizs növényvédőszer-mentesítése,



Evonik, 6x6,5 m³

Növények extrakciója



Az extrakció kínálta lehetőségek

Már ipari gyakorlat:

- élelmiszeripari felhasználások pl.
 - kávé és tea koffeinmentesítése,
 - komlókivonat előállítása,
 - rizs növényvédőszer-mentesítése,
- építőiparban és szerkezeti anyag gyártásnál pl.
 - faanyag impregnálása,
 - aerogélek szárítása.



by Natex, Dánia, 3x17

Irodalom

- Akszelrud, G.A.: Tömegátadás szilárd – folyadék rendszerben, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1974.
- Oplatka Gy.: Magyar Kémikusok Lapja, 4, 10 (1949).
- Fan, H.P., Morris, J.C., Wakeham, H.: Diffusion phenomena in solvent extraction of peanut oil, *Ind. Eng. Chem.*, 40,195 (1948).
- Coats, H.B., Wingard, M.R.: Solvent extraction. III. The effect of particle size on extraction rate, *JAOCs*, 27, 93 (1950).
- Minchev, A., Minkov, S.: A model for determination of the effective diffusion coefficient by the standard function technique, *J. Appl. Chem.*, 57, 717 (1984).
- Tettamanti K., Manczinger J., Hunek J., Stomfai R.: Calculation of countercurrent solid-liquid extraction, *Acta Chimica Acad. Sci. Hung.*, 85, 27 (1975).
- Hunek J.: Vegyipari műveletek VI. Extrakció, Tankönyvkiadó, Budapest, 1988.
- Bronstejn, I.N., Szemengyajev, K.A.: Matematikai zsebkönyv, 3. kiadás, 596. old., Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1974.

Köszönöm a figyelmüket!