

Növényi hatóanyagok kinyerése és elválasztása szuperkritikus oldószerekkel

Simándi Béla
BME Kémiai és Környezeti
Folyamatmérnöki Tanszék
simandi@mail.bme.hu

Az előadás vázlat (1)

- ◆ Elméleti alapok
- ◆ Extrakció
- ◆ A műveleti paraméterek hatása
- ◆ A hatóanyagok kinyerése
- ◆ A hatóanyagok elválasztása

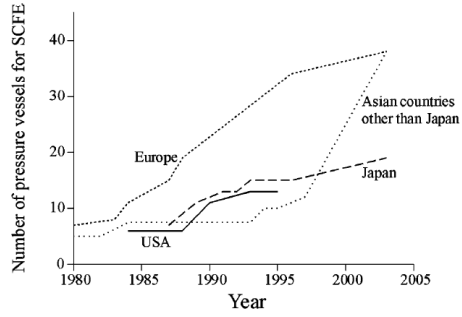
Növényi hatóanyagok extrakciója

Az előadás vázlat (2)

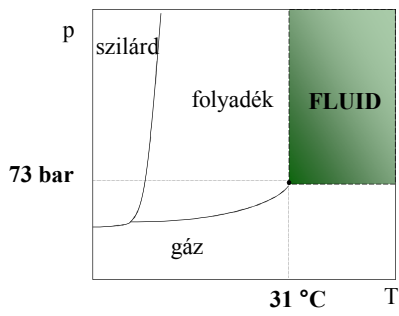
- ◆ Modelllezés
- ◆ Költségek becslése
- ◆ A szuperkritikus oldószerek
lehetséges alkalmazásai

Növényi hatóanyagok extrakciója

A szuperkritikus extrakciós készülék (>0.1m³) számának változása



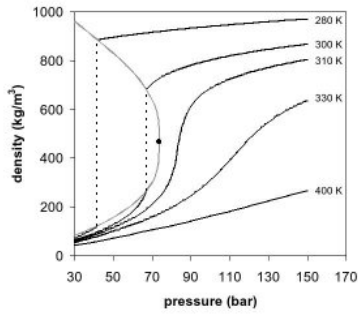
A szén-dioxid p-T állapotdiagramja



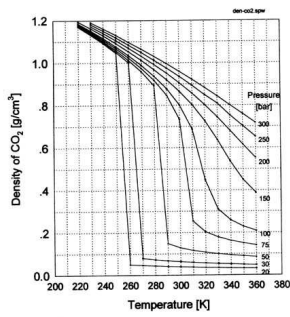
A szuperkritikus fázis képződése



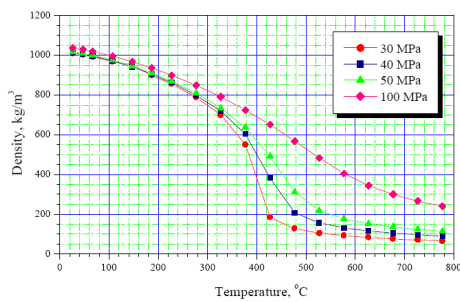
Szén-dioxid sűrűségének változása nyomás függvényében állandó hőmérsékleten



Szén-dioxid sűrűségének hőmérséklet függése állandó nyomáson

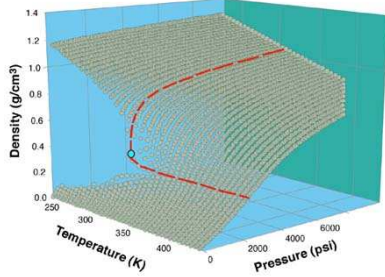


Víz sűrűségének hőmérséklet függése állandó nyomáson

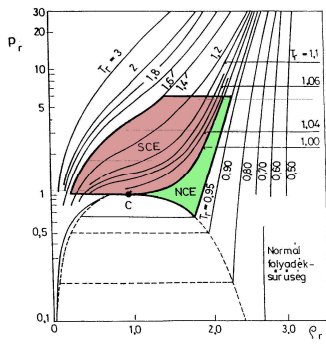


Szén-dioxid sűrűség változása nyomás és hőmérséklet függvényében

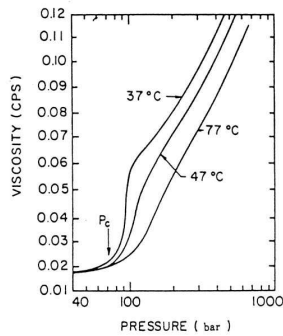
p - ρ - T Surface of Pure CO₂



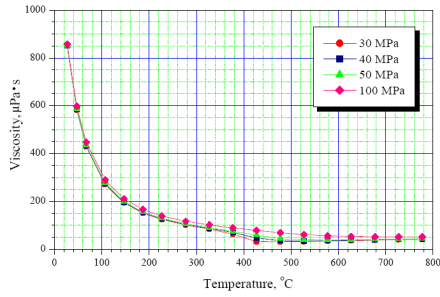
Szén-dioxid redukált nyomás redukált sűrűség függvényében állandó hőmérsékleten



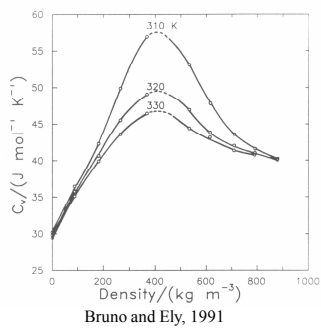
Szén-dioxid viszkozitásának változása nyomás függvényében állandó hőmérsékleten



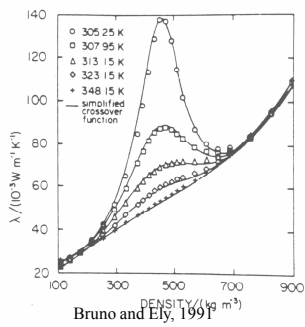
Víz viszkozitásának változása hőmérséklet függvényében állandó nyomáson



Szén-dioxid hőkapacitása sűrűség függvényében



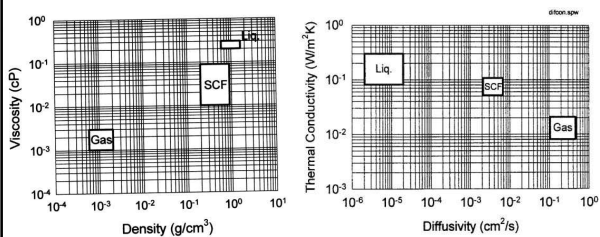
CO₂ hővezetése sűrűség függvényében



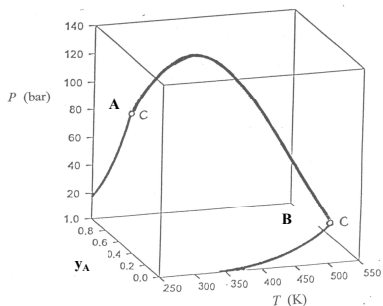
Fizikai-kémiai jellemzők összehasonlítása különböző halmazállapotban

<i>Fizikai kémiai jellemző</i>	<i>Gáz</i>	<i>Fluid</i>	<i>Folyadék</i>
Sűrűség [kg/m ³]	1	200-700	1000
Diffúziós állandó [cm ² /s]	10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Viszkozitás [Pas]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³

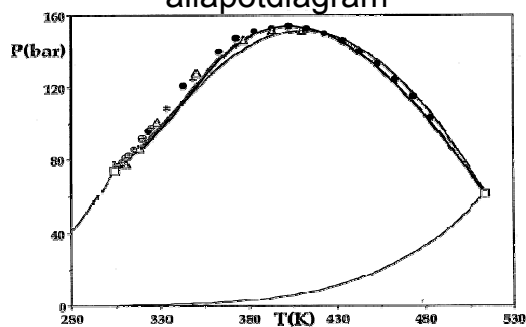
Fizikai-kémiai jellemzők összehasonlítása különböző halmazállapotban



Fluid fázis viselkedése



Etil-alkohol-szén-dioxid állapotdiagram



Ploishuk et al, 2001.

Alkalmazott oldószerek

Oldószer	Kritikus T (°C)	Kritikus p (bar)
Etilén (C ₂ H ₄)	9	50,3
Etán (C ₂ H ₆)	32	48,8
Propilén (C ₃ H ₆)	92	46,2
Propán (C ₃ H ₈)	97	42,4
n-pentán (C ₅ H ₁₂)	197	33,7

Alkalmazott oldószerek

Oldószer	Kritikus T (°C)	Kritikus p (bar)
Etilén (C ₂ H ₄)	9	50,3
Etán (C ₂ H ₆)	32	48,8
Propilén (C ₃ H ₆)	92	46,2
Propán (C ₃ H ₈)	97	42,4
n-pentán (C ₅ H ₁₂)	197	33,7
Benzol (C ₆ H ₆)	289	48,9
Toluol (C ₇ H ₈)	319	41,1

Alkalmazott oldószerek

Oldószer	Kritikus T (°C)	Kritikus p (bar)
Etilén (C ₂ H ₄)	9	50,3
Etán (C ₂ H ₆)	32	48,8
Propilén (C ₃ H ₆)	92	46,2
Propán (C ₃ H ₈)	97	42,4
n-pentán (C ₅ H ₁₂)	197	33,7
Benzol (C ₆ H ₆)	289	48,9
Toluol (C ₇ H ₈)	319	41,1
Szén-dioxid (CO ₂)	31	73

A szuperkritikus szén-dioxid előnyei

- **Nem káros az egészségre**
- **Biztonságtechnikai szempontból megfelelő**
- **Nem lép reakcióba a kezelt anyaggal**
- **Relatív nagy a sűrűsége, így jó az oldóképessége**
- **Alacsony a kritikus hőmérséklete és nyomása**

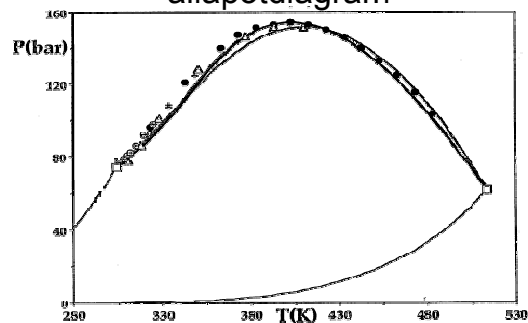
Alkalmazott oldószerek

Oldószer	Kritikus T (°C)	Kritikus p (bar)
Etilén (C ₂ H ₄)	9	50,3
Etán (C ₂ H ₆)	32	48,8
Propilén (C ₃ H ₆)	92	46,2
Propán (C ₃ H ₈)	97	42,4
n-pentán (C ₅ H ₁₂)	197	33,7
Benzol (C ₆ H ₆)	289	48,9
Toluol (C ₇ H ₈)	319	41,1
Szén-dioxid (CO ₂)	31	73
Víz (H ₂ O)	374	220

Módosítók (co-solvent, entrainer)

Oldószer	Kritikus T (°C)	Kritikus p (bar)
n-pentán	196,6	33,7
n-hexán	234,5	30,3
metanol	239,5	80,8
etanol	241	61,4
n-butanol	288,9	45
aceton	235	47
dimetil-éter	126,9	54

Etil-alkohol-szén-dioxid állapotdiagram



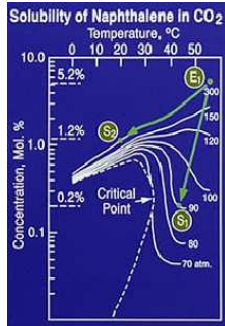
Ploishuk et al, 2001.

A kritikus paraméterek változása a módosító koncentrációjával

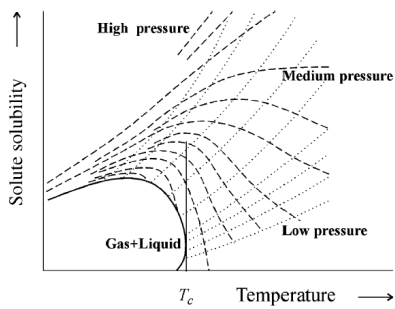
Koncentráció	aceton		metanol		etanol		n-butanol	
	T _c (°C)	P _c (bar)	T _c (°C)	P _c (bar)	T _c (°C)	P _c (bar)	T _c (°C)	P _c (bar)
1	34,7	77,9	32,7	76,5	32,7	76,6	36,5	80,3
2	36,8	79,7	34,7	78,2	35,7	78,3	42,5	87,5
4	43,7	85,7	37,7	81,7	40,5	84,3	56,1	108

Tiszta CO₂: T_c=31,3°C, P_c=73,8 bar

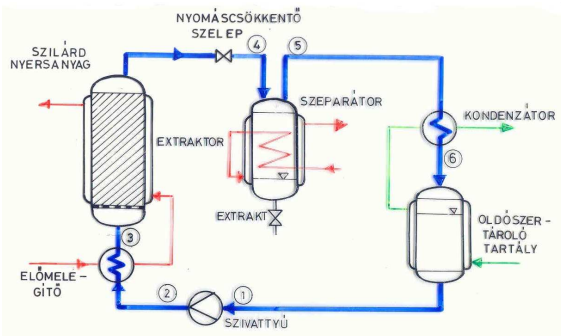
Naftalin oldhatósága hőmérséklet függvényében



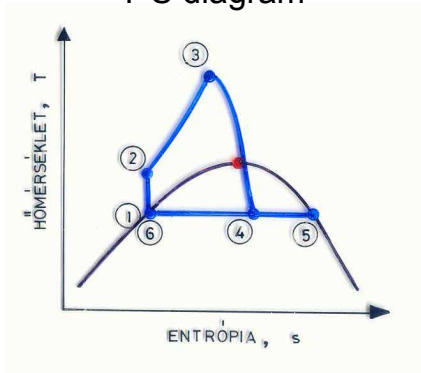
Oldóképesség hőmérséklet függvényében



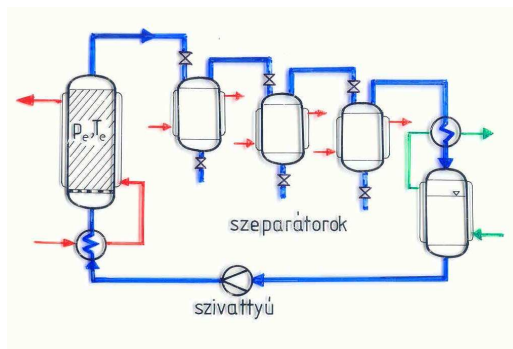
Ipari szuperkritikus extraktor



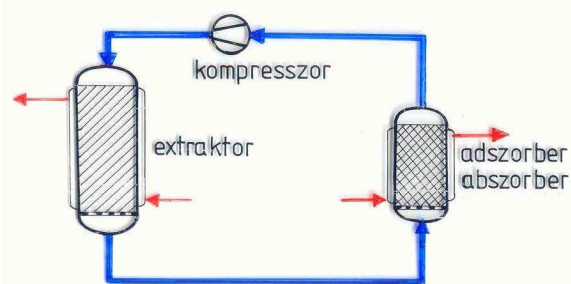
T-S diagram



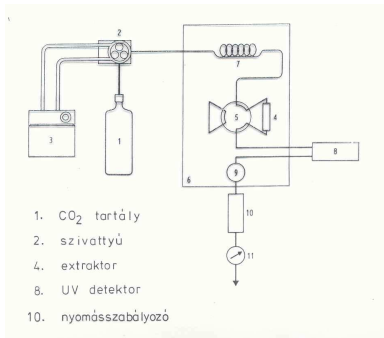
Több szeparátoros szuperkritikus extraktor



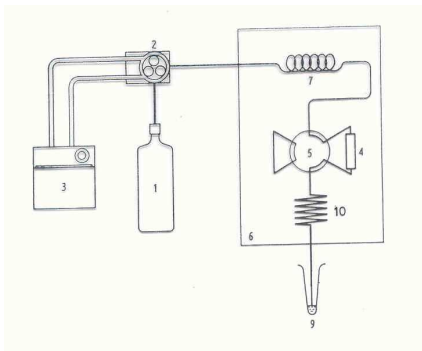
Adszorberrel vagy abszorberrel összekapcsolt szuperkritikus extraktor



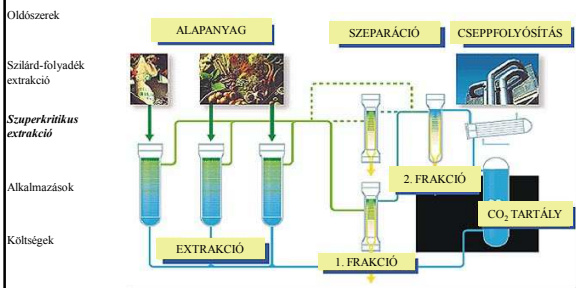
Laborkészülék 1.



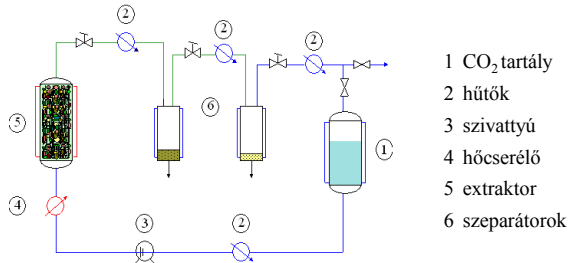
Laborkészülék 2.



Fűszerek és gyógynövények extrakciója



Növényi anyagok extrakciója, nagynyomású ekstraktor



A műveleti paraméterek hatása

A növényi anyag előkészítése

- ◆ nedvességtartalom
- ◆ részecskeméret
- ◆ olajtartalom

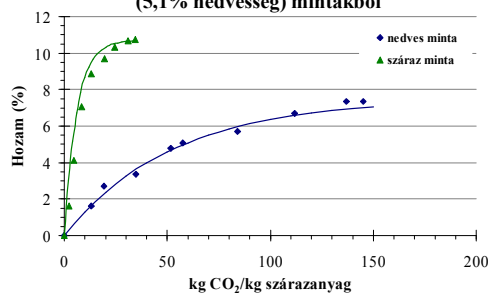
Az extrakció műveleti paramétere

- ◆ idő, oldószeráram
- ◆ nyomás
- ◆ hőmérséklet

Növényi hatóanyagok extrakciója

A nedvességtartalom hatása a hozamra

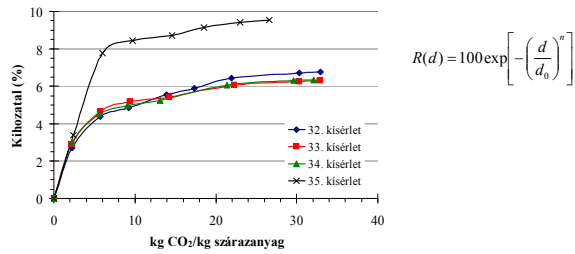
Olívaolaj kinyerése nedves (47,7% nedvesség) és száraz (5,1% nedvesség) mintákból



Növényi hatóanyagok extrakciója

A szemcseméret hatása

Paprika extrakciója

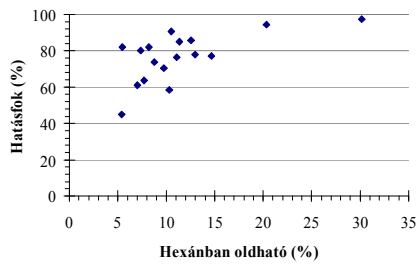


32., 33., 34. kísérleteknél $d_0 = 0,96$ mm; 35. kísérletnél $d_0 = 0,45$ mm

Növényi hatóanyagok extrakciója

Az olajtartalom hatása

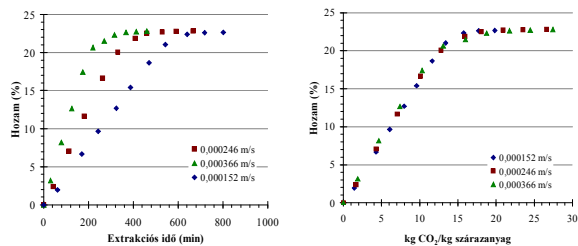
Paprika extrakciója



Növényi hatóanyagok extrakciója

Az extrakciós idő és oldószeráram hatása

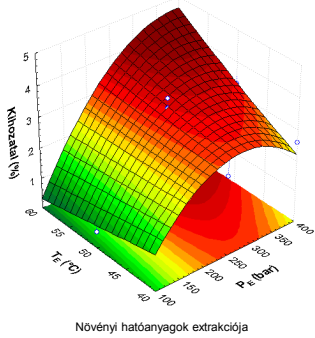
Kukoricacsíra extrakciója



Növényi hatóanyagok extrakciója

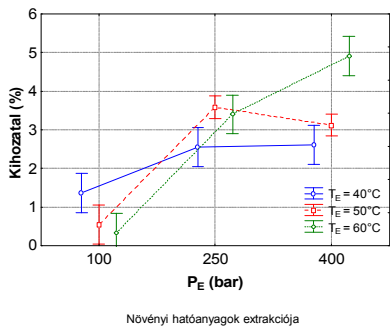
A nyomás és hőmérséklet együttes hatása

Kakukkfű extrakciója

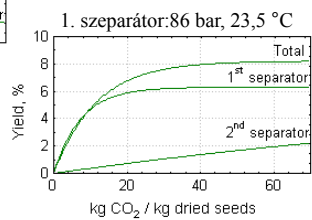
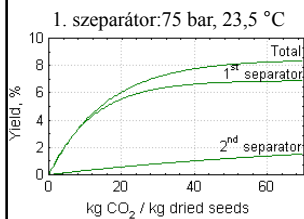


A nyomás és hőmérséklet hatása

Kakukkfű extrakciója: kihozatal és 95 %-os konfidencia intervallumaik



Édeskömény (*Foeniculum vulgare* Mill.) frakcionálása ($P_E=302$ bar, $T_E=38^\circ\text{C}$)

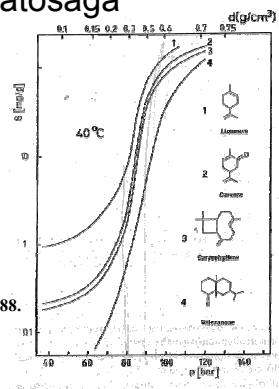


Növényi hatóanyagok: terpenoidok

- C₁₀ monoterpének (illóolajok)
- C₁₅ szeszkviterpének (illóolajok)
- C₂₀ diterpének (antioxidánsok)
- C₃₀ triterpének (phytoszterinek)
- C₄₀ tetraterpének (karotinoidok)
- (C₅)_n polyterpének (kaucsuk)

Illóolaj komponensek oldhatósága

- Limonén (1)
- Karvon (2)
- Kariofillén (3)
- Valeranon (4)



Stahl, E., Quirin, K.-W., Gerard, D.:
Dense Gases for Extraction and
Refining, Springer-Verlag, Berlin, 1988.

A desztillált és extrahált olaj összehasonlítása

Növény	Komponens	Vízgőz-deszt.	SFE
Kapor (<i>Anethum graveolens</i> L.)	limonén	55.7	42.6
	D-karvon	36.5	48.6
Koriander (<i>Coriandrum sativum</i> L.)	pinén	15.3	7.7
	linalool	68.5	75.5
Zeller (<i>Apium graveolens</i> L.)	limonén	50.5	33.4
	3-butylphthalid	23.6	40.6
Petrezselyem (<i>Petroselinum crispum</i> L.)	α-pinén	24.0	1.5
	β-pinén	21.9	3.0
	myristicin	7.4	4.0
	apiol	38.5	84.9

Növényi hatóanyagok: illóolajok (változások a desztilláció alatt)

- ◆ linalil-acetát \Rightarrow linalool
levendula (*Lavandula intermedia* Emeric)
muskotályzsálya (*Salvia sclarea* L.)
- ◆ glikozidok \Rightarrow timol
kakukkfű (*Thymus vulgaris* L.)
- ◆ matricin \Rightarrow kamazulén
kamilla (*Matricaria chamomilla* L.)

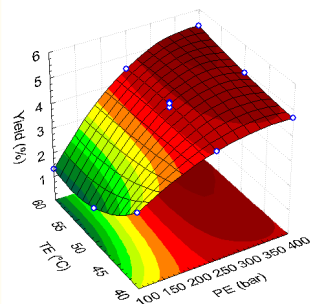


Növényi hatóanyagok: szeszkviterpén származékok

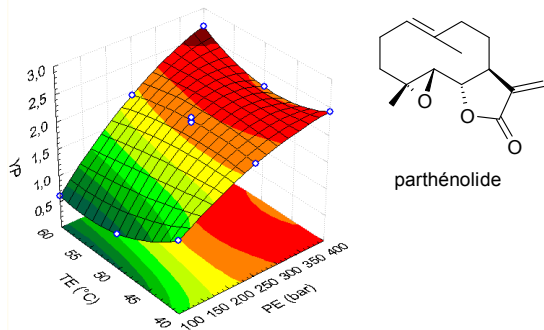
- ◆ Kamilla
(*Matricaria chamomilla* L.) \Rightarrow matricin
- ◆ Cickafarkfű
(*Achillea millefolium* L.) \Rightarrow proazulének
- ◆ Őszi margitvirág
(*Tanacetum parthenium* L.) \Rightarrow partenolid
- ◆ Benedekfű
(*Cnicus benedictus* L.) \Rightarrow knicin



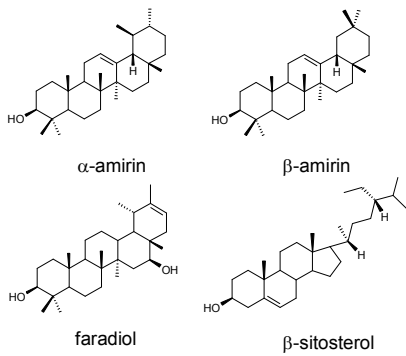
Az őszi margitvirág (*Tanacetum parthenium* L.) extrakciója



Parthenolid kinyerése



Triterpének

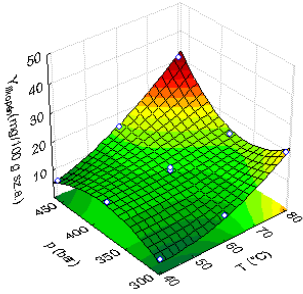


Növényi hatóanyagok: triterpének, szteroidok

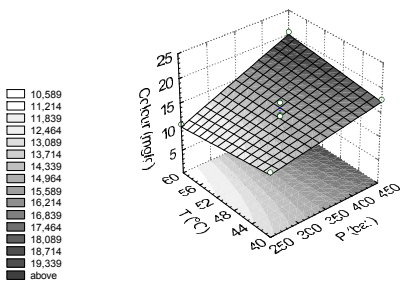
- ◆ Körömvirág (*Calendula officinalis* L.) ⇒ faradiol és észterei
- ◆ Illatos barátság (Vitis agnus castus L.) ⇒ szteroidok
- ◆ Gyermekláncfű (*Taraxacum officinale* Web.) ⇒ β-amirin, β-szitoszterol



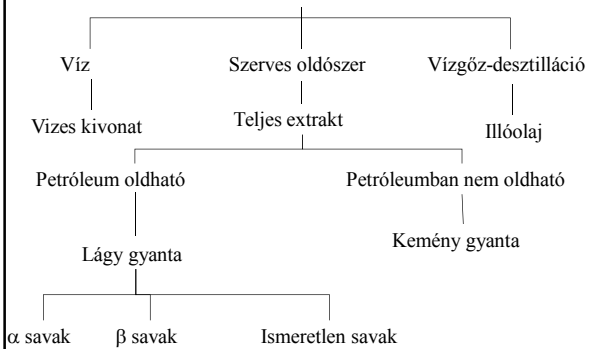
Likopin extrakciója



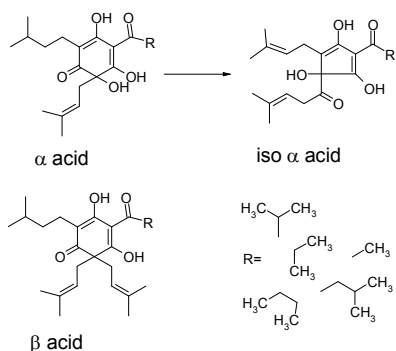
Színezékek kinyerése paprikából



Komló extrakciója (*Humulus lupulus* L.)

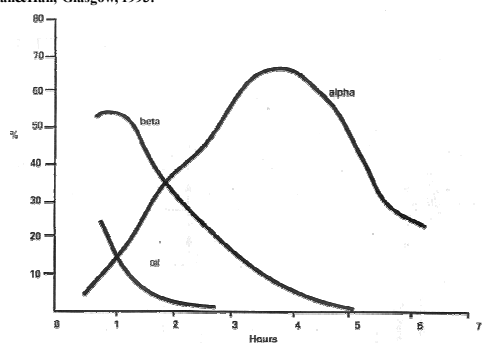


A komló keserű komponensei



A komlókivonat komponenseinek változása az idő függvényében

Gardner, D.S.: Commercial scale extraction of alpha-acids and hop oils with compressed CO₂ in King, M.B., Bott, T.R. (Eds.): Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents, Chapman & Hall, Glasgow, 1993.



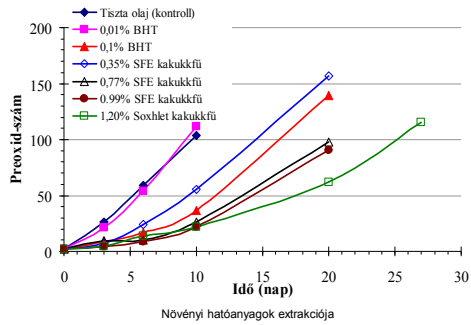
Alkalmazási vizsgálatok

- ◆ antioxidáns és gyökfogyó hatás
- ◆ antimikrobiális hatás
- ◆ alkalmazás kozmetikumokban
- ◆ alkalmazás élelmiszerekben
- ◆ alkalmazás gyógytermékekben

Növényi hatóanyagok extrakciója

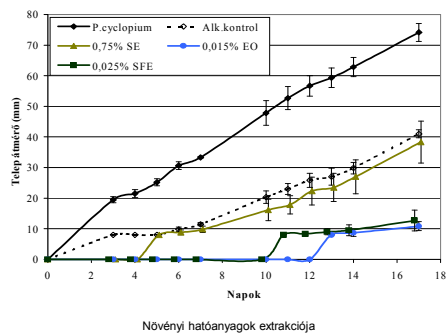
Antioxidáns hatás vizsgálata

Kakukkfű kivonatok avasodásgátló hatása



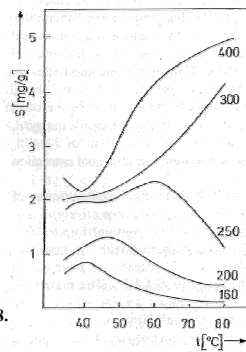
Antimikrobiális hatás vizsgálata

Kakukkfű kivonatok antimikrobiális hatása



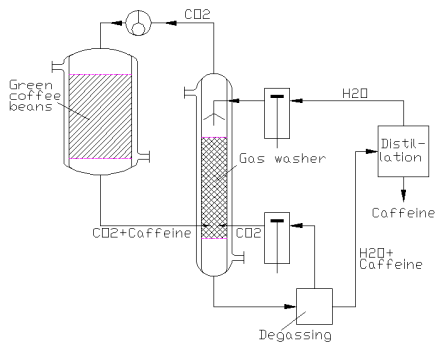
Alkaloidok: a kávé koffeinmentesítése

- Oldhatóság a hőmérséklet és nyomás függvényében

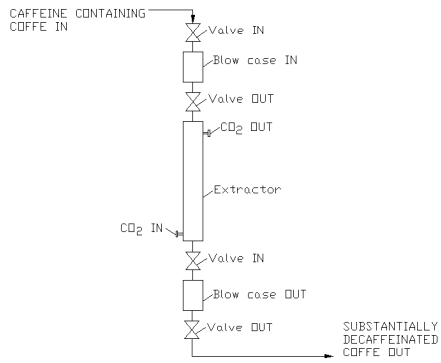


Stahl, E., Quirin, K.-W., Gerard, D.: Dense Gases for Extraction and Refining, Springer-Verlag, Berlin, 1988.

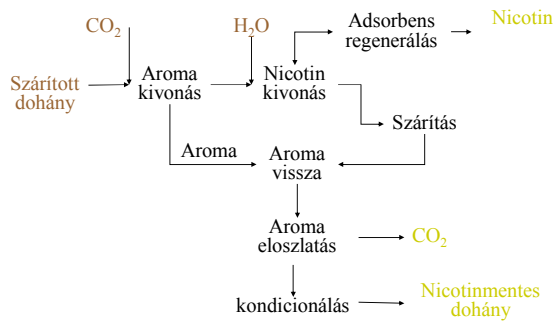
A kávé koffeinmentesítése



Közel folyamatos üzemelés



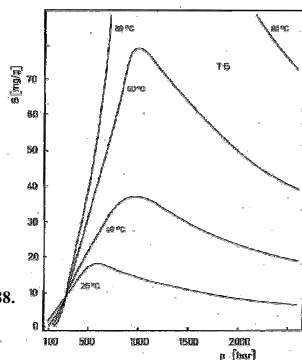
Nikotin extrakciója dohányból



Zsíros olajok és viaszok

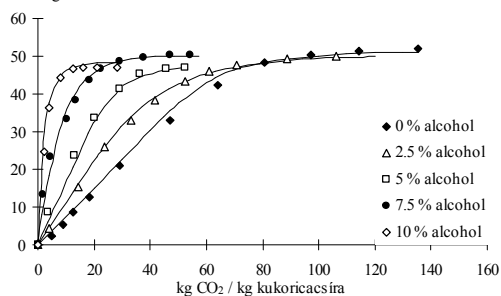
- Szójaolaj oldhatósága széndioxidban

Stahl, E., Quirin, K.-W., Gerard, D.:
Dense Gases for Extraction and Refining, Springer-Verlag, Berlin, 1988.



Alkohol entrainer hatása az extrakció sebességére

g oil / 100 g kukoricaesíra



γ -linolén-savat tartalmazó olajok

Növény	Hozam [%]	C _{18:3} az olajban (γ-linolénsav) [%]
<i>Oenothera biennis</i> L.	22	8 - 12
<i>Borago officinalis</i> L.	18	18 - 22
<i>Humulus lupulus</i> L.	6	3 - 4
<i>Cannabis sativa</i> L.	35	3 - 6
<i>Ribes rubrum</i> L.	14	4 - 6
<i>Ribes nigrum</i> L.	18	16 - 19
<i>Ribes grosullaria</i> L.	15	10 - 12
<i>Rosa canina</i> L.	12	24 - 31
<i>Hippophae rhamnoides</i> L.	12	26 - 30

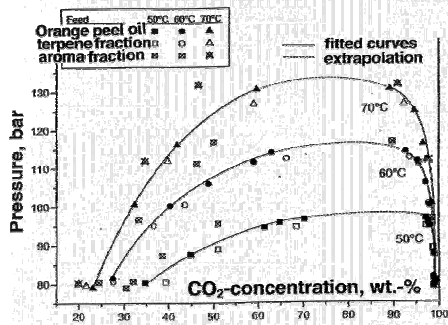
Narancsolaj összetétele

Komponens	Összetétel (%)
α-Pinén	0.45
Myrcén	1.77
d-Limonén	90.60
Octanal	0.59
Decanal	0.52
Linalool	0.37
Geranial	0.12



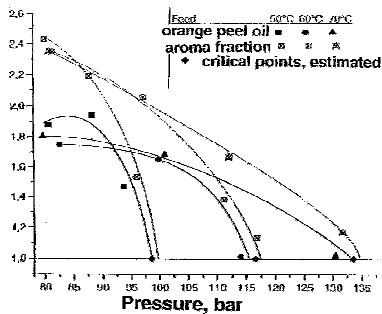
Narancshéj-olaj fázisegyensúlya

Brunner, G.: Industrial Process Development: Counter current Multistage Gas Extraction Processes, Proceedings of 4th International Symposium on Supercritical Fluids, 745-756, Sendai, Japan, 1997.



Szeperációs faktor narancshéj-olaj frakcionálásánál

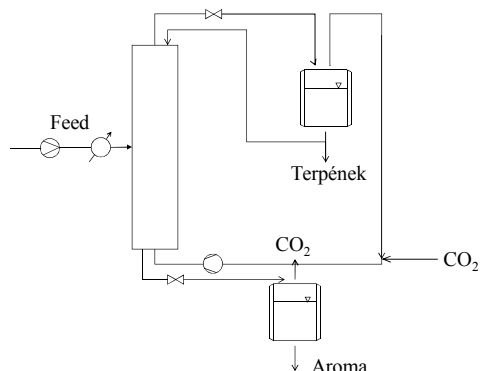
Brunner, G.: Industrial Process Development: Counter current Multistage Gas Extraction Processes, Proceedings of 4th International Symposium on Supercritical Fluids, 745-756, Sendai, Japan, 1997.



Megoszlási
hányados:
$$K = \frac{y}{x}$$

Szelektivitás:
$$\alpha = \frac{K_{\text{Terpenes}}}{K_{\text{Aroma fr.}}}$$

Citrus olaj frakcionálása



A frakcionálás eredménye

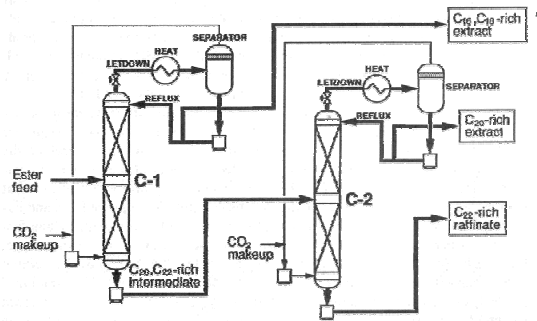
A narancshéj-olaj terpénmentesítése (félüzemi kísérlet)

A betáplálás aromatartalma	4.1 %
Aromatartalom a koncentrált olajban	18.9 %
Az aroma visszanyerése	90 %
Szén-dioxid/olaj fázisarány	100

Különböző zsírsav-észterek megoszlási hányadosa és szelektivitása

Zsírsav-észter	$K=y/x$	K_A/K_{22}
C ₁₆	0.090	7.5
C ₁₈	0.050	4.2
C ₂₀	0.027	2.3
C ₂₂	0.012	1.0

Az EPA és DHA elválasztása



Nagy mennyiségű anyagok feldolgozása

Alapanyag	Extrakt	Kapacitás (t/év)
lepárlási maradék	olaj	100 000
kávé	koffein	50 000
rizs	növényvédőszer	30 000
tea	koffein	10 000
dohány	nikotin/aroma	10 000
komló	aroma/keserűanyagok	10 000
fa	impregnálás	9 500
tojás	koleszterin	1 000
fűszerek	aroma/lecitin	100-500
gyógynövények	aktív anyagok	100-500

Beruházási költség

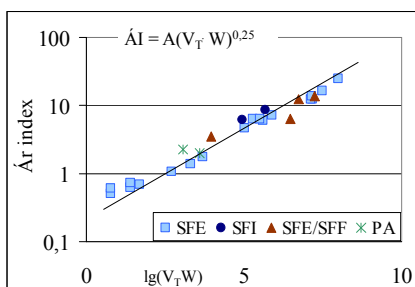
Oldószerek

Szilárd-folyadék extrakció

Szuperkritikus extrakció

Alkalmazások

Költségek



Termelési költség

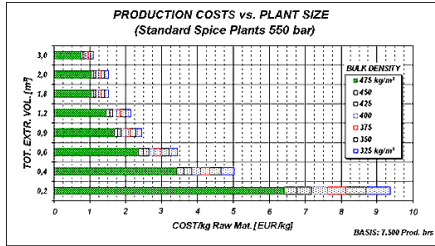
Oldószeres

Szilárd-folyadék
extrakció

Szuperkritikus
extrakció

Alkalmazások

Költségek



Költség összehasonlítás

Oldószeres

Szilárd-folyadék
extrakció

Szuperkritikus
extrakció

Alkalmazások

Költségek

Kapacitás (t/év)	Előállítási költség (EUR/kg nyersanyag)		Alapanyag
	Oldószeres extrakció	Szuperkritikus extrakció	
300-400	3-8	4-10	gyógynövények, kozmetikumok, fűszernövények
1000-1200	1-3,5	2-5	élelmiszer-kiegészítők, növényi olajok, fűszernövények, gyógynövények
10000-12000	0,5-1,2	0,75-1,2	kávé, komló
100000-120000	0,2-0,4		olajos magvak

Köszönöm a figyelmüket!
