

Növényi hatóanyagok kinyerése és elválasztása

Székely Edit
BME Kémiai és Környezeti
Folyamatmérnöki
sz-edit@mail.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^{stb...}

(proto-,
pseudo-
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: alkimisták
- 19. század: ipari gyártás
- 1920-as évek: Bittera Gyula (illóolajos növények elterjesztése)
- 1970-1980: Magyarország illóolaj „nagyhatalom”

Vízgőz-desztilláció

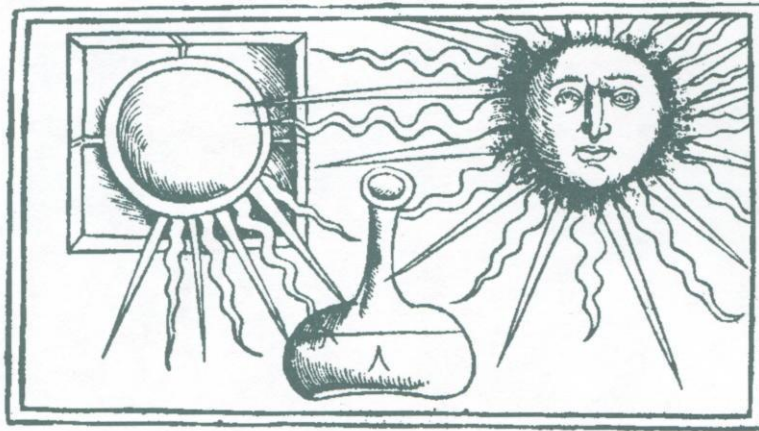


Herb Garden and Distillery, from Hieronymus Brunschwig's "Liber de arte Distillandi de Simplicibus" 1516

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

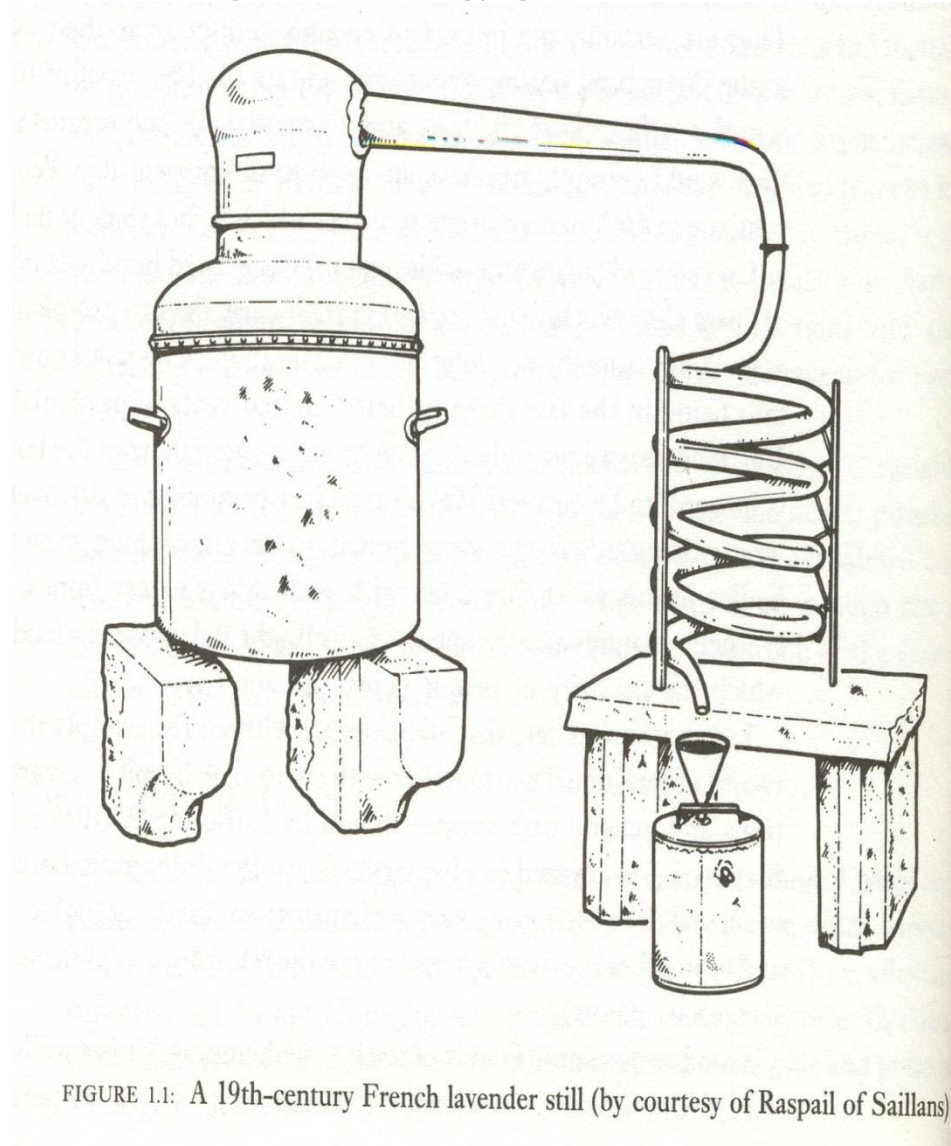


FIGURE 1.1: A 19th-century French lavender still (by courtesy of Raspail of Saillans)

Illóolaj elválasztási módszerek

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

Az illóolaj komponensek forrpointja légköri nyomáson

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

Elméleti alapok

$$P_{olaj}^0 + P_{víz}^0 = P$$

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

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

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

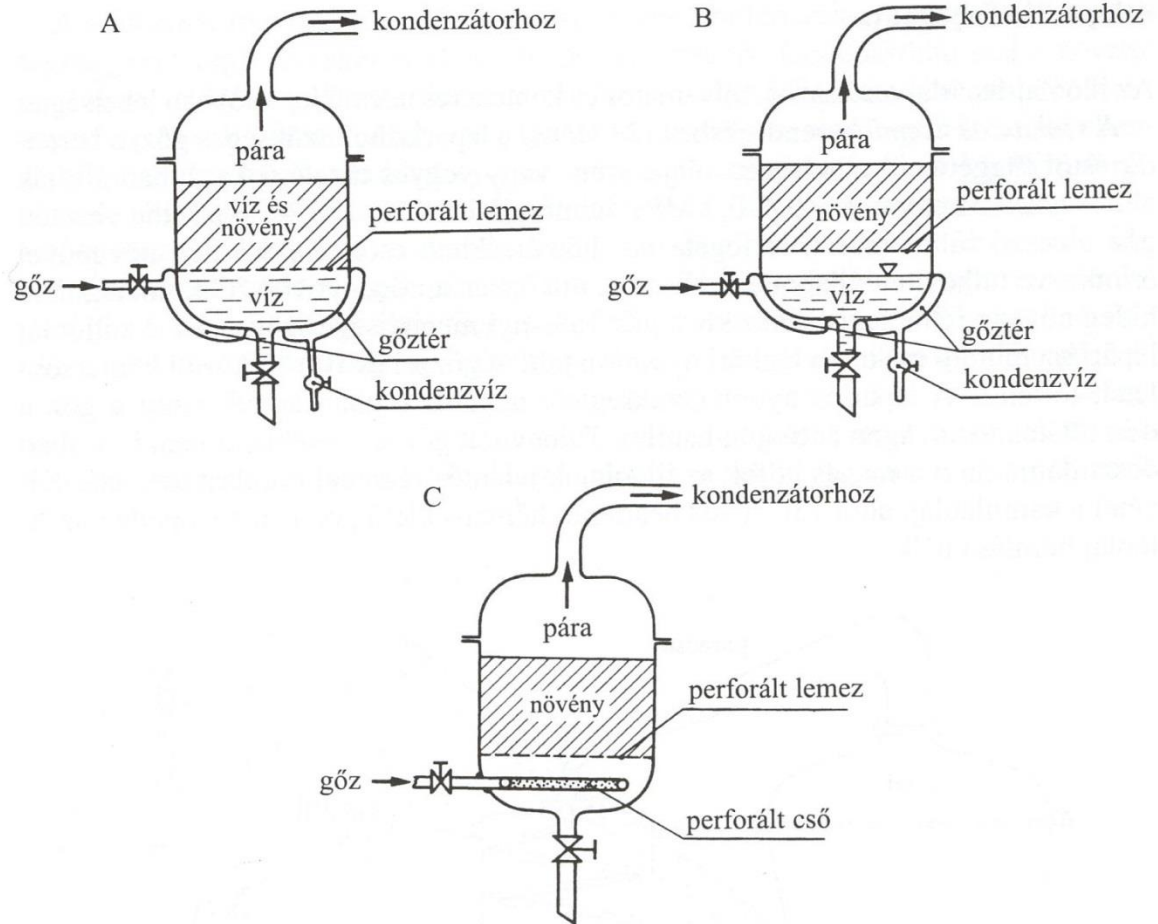
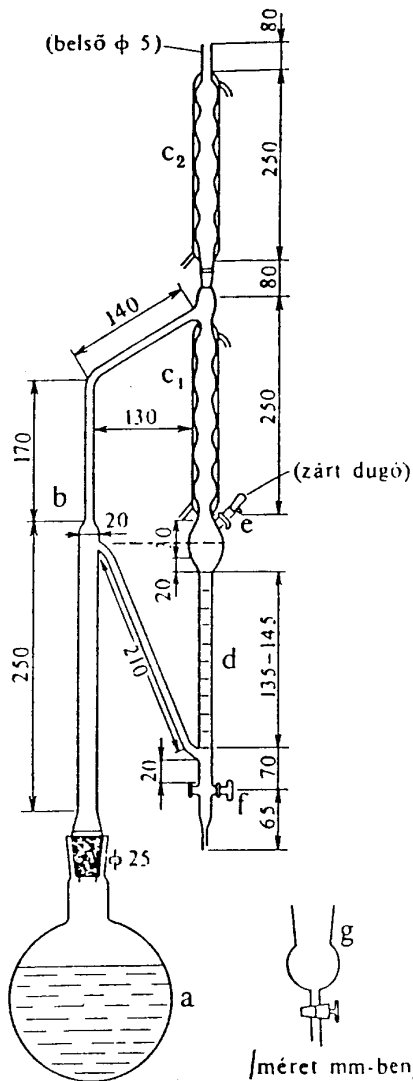
Számított vízgőz-szükséglet

- 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

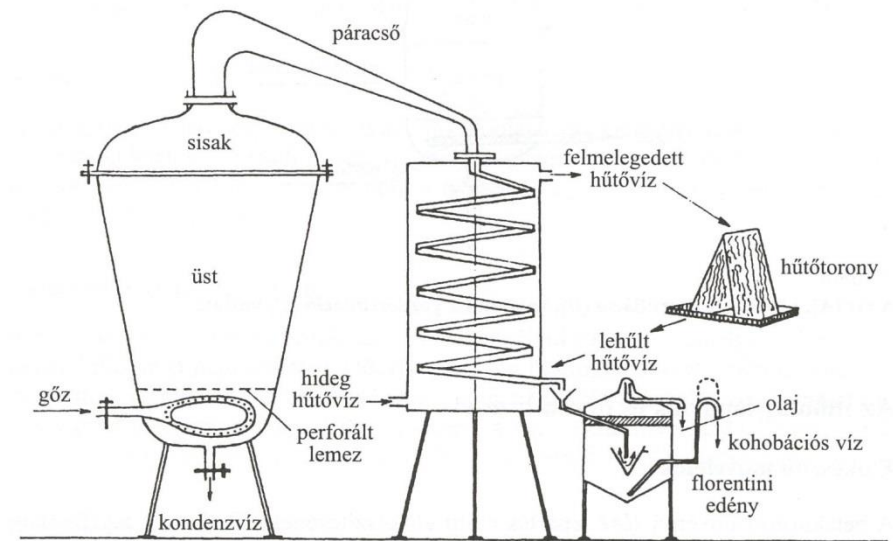
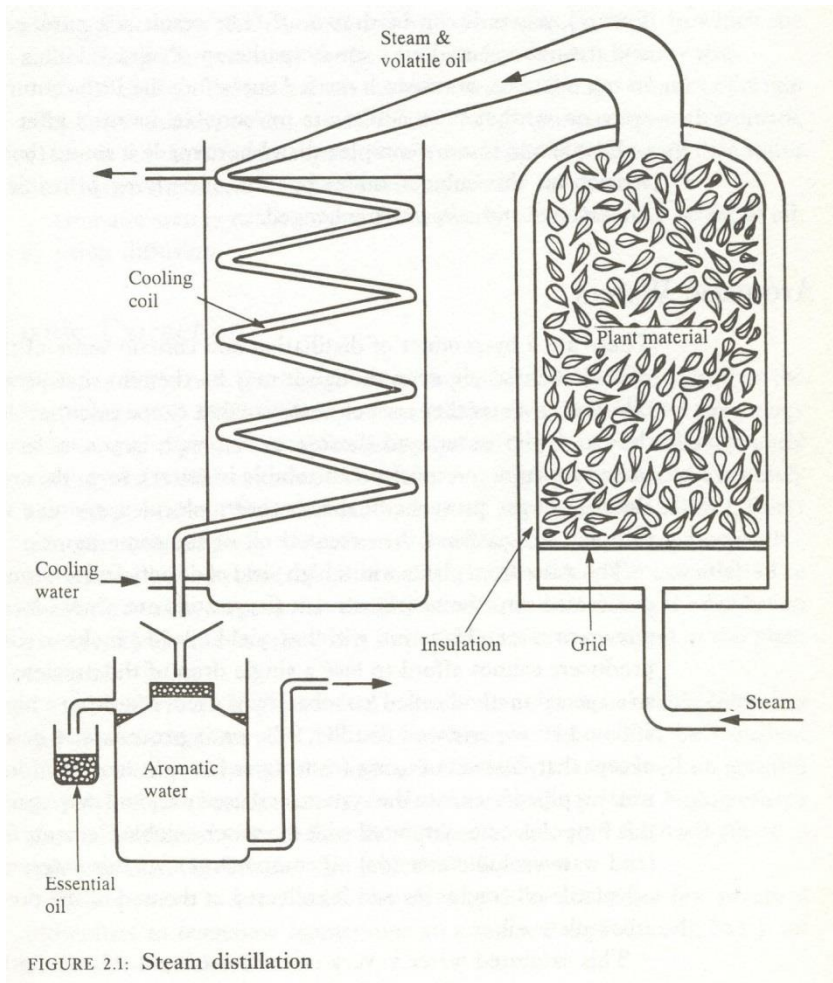
Víz-, víz és gőz-, és gőzdesztilláció



27. ábra

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

Vízgőz-desztilláció



28. ábra
Szakaszos üzemű illóolaj-lepárló vázlatos rajza

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

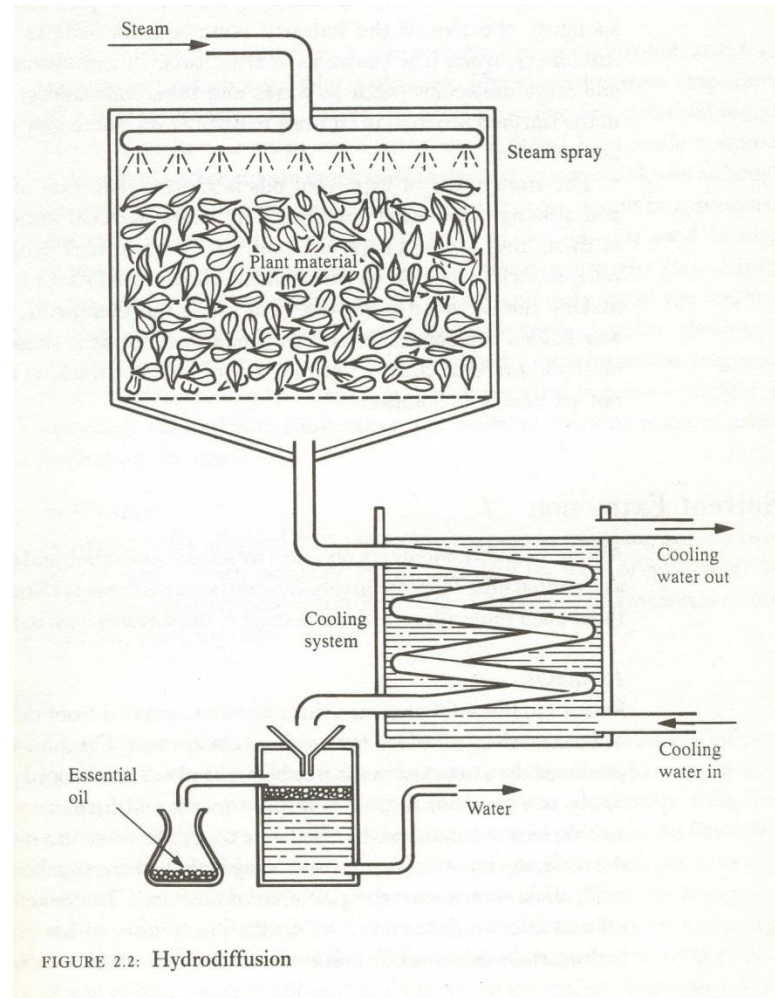
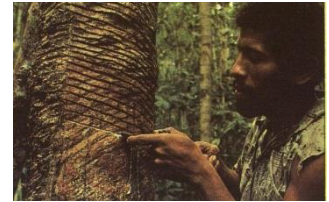


FIGURE 2.2: Hydrodiffusion

Elválasztási módszerek

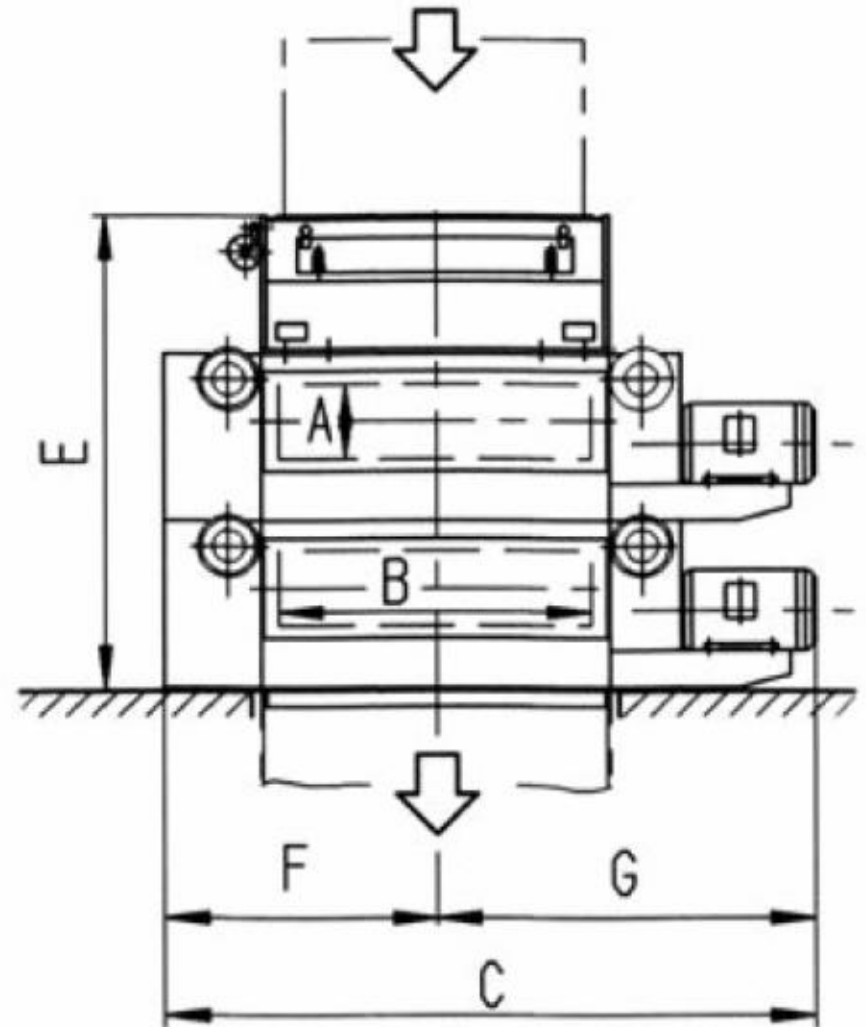
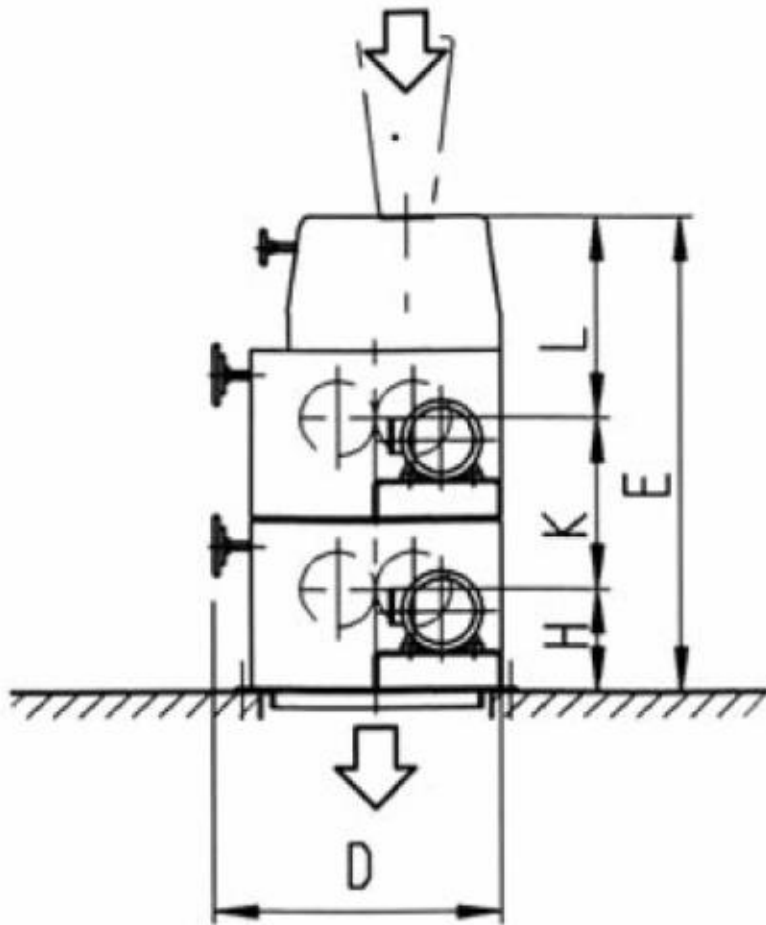
- Víz, víz és gőz-, és gőzdesztilláció
- Hidrodifúzió / perkoláció
- Sajtolás (hidegen sajtolás, centrifugálás)



Rolling Mill



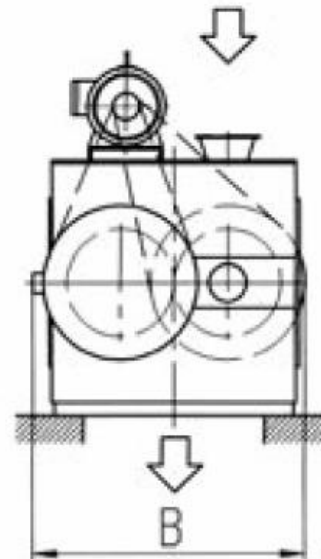
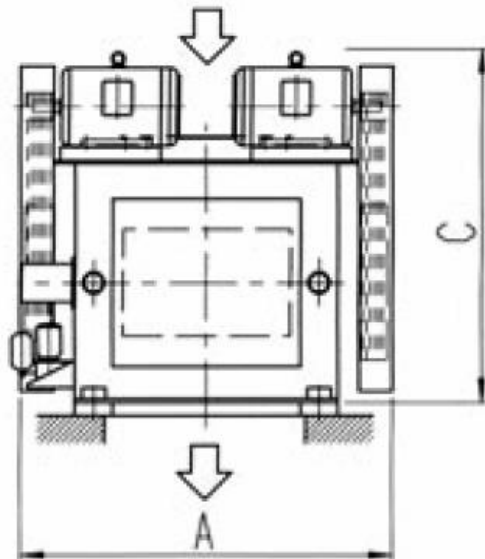
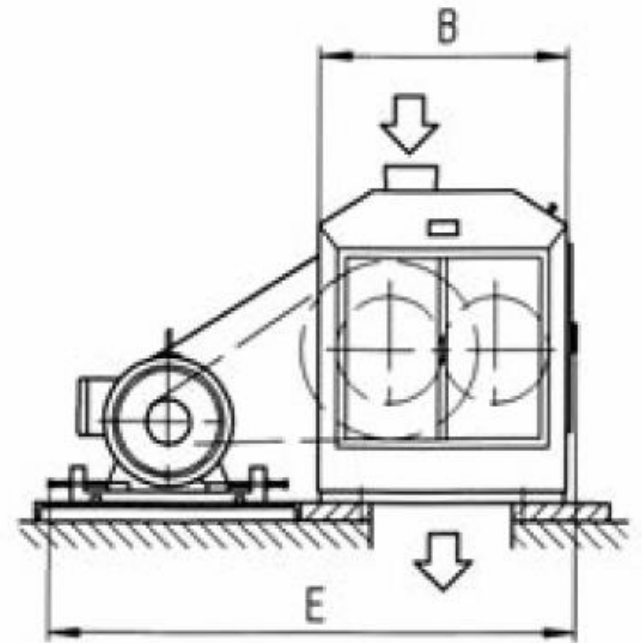
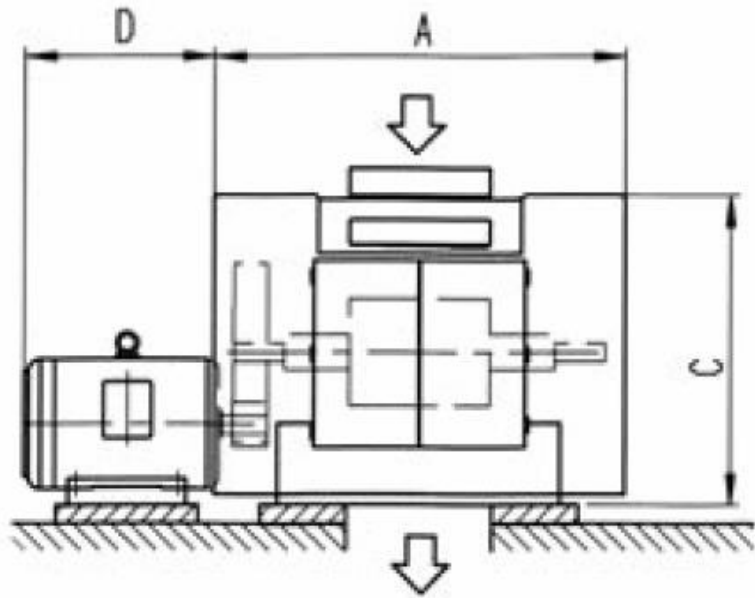
Rolling Mill

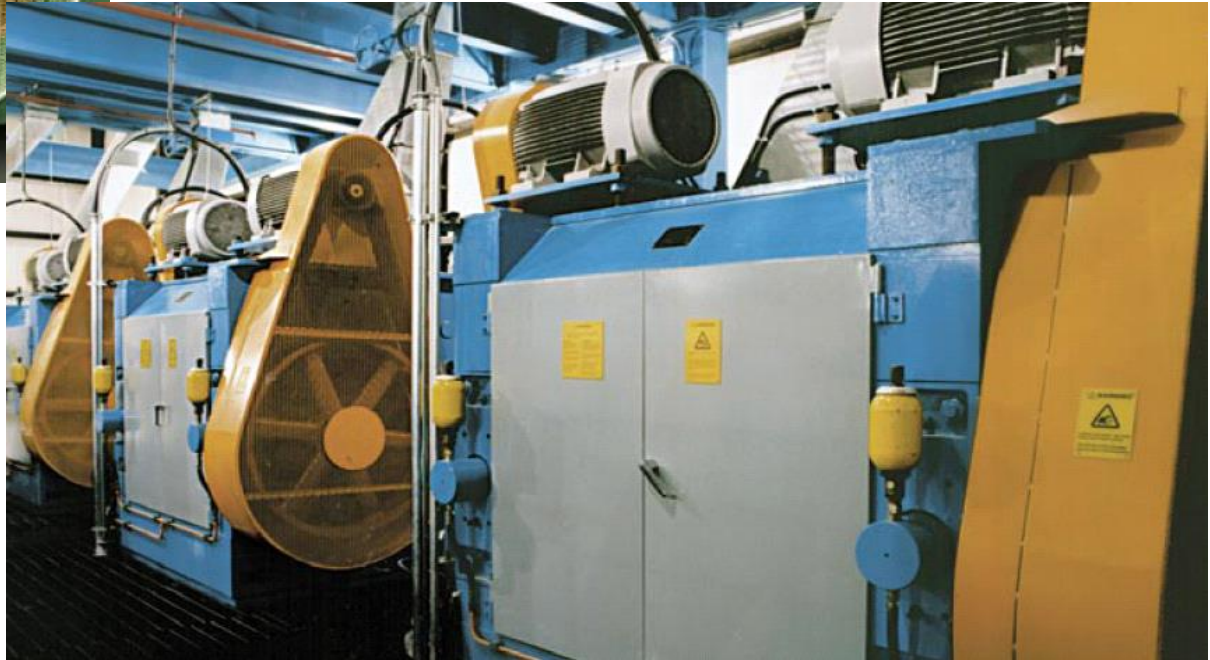


Flaking Mill



Flaking Mill

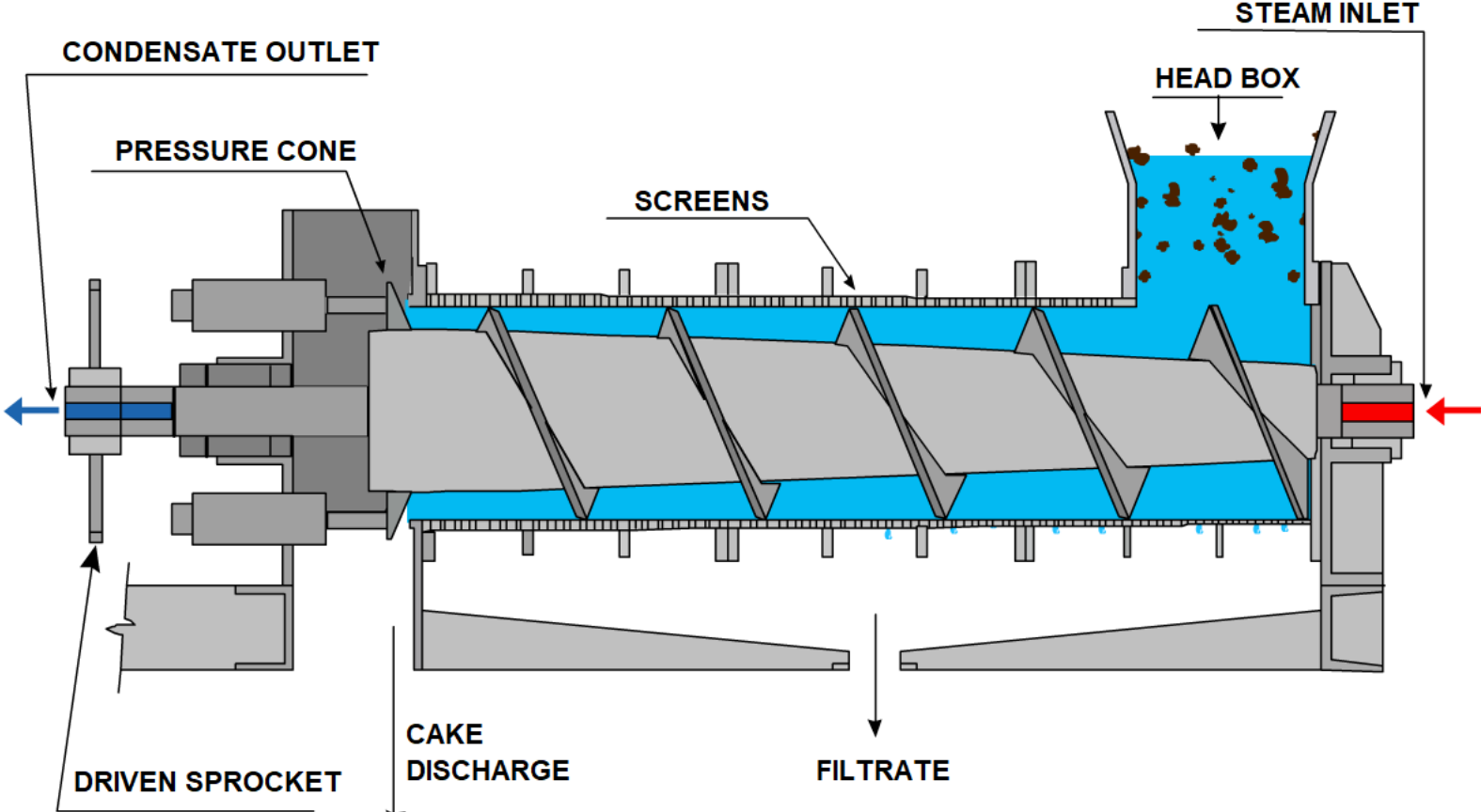




Olívaolaj kinyerése sajtolással

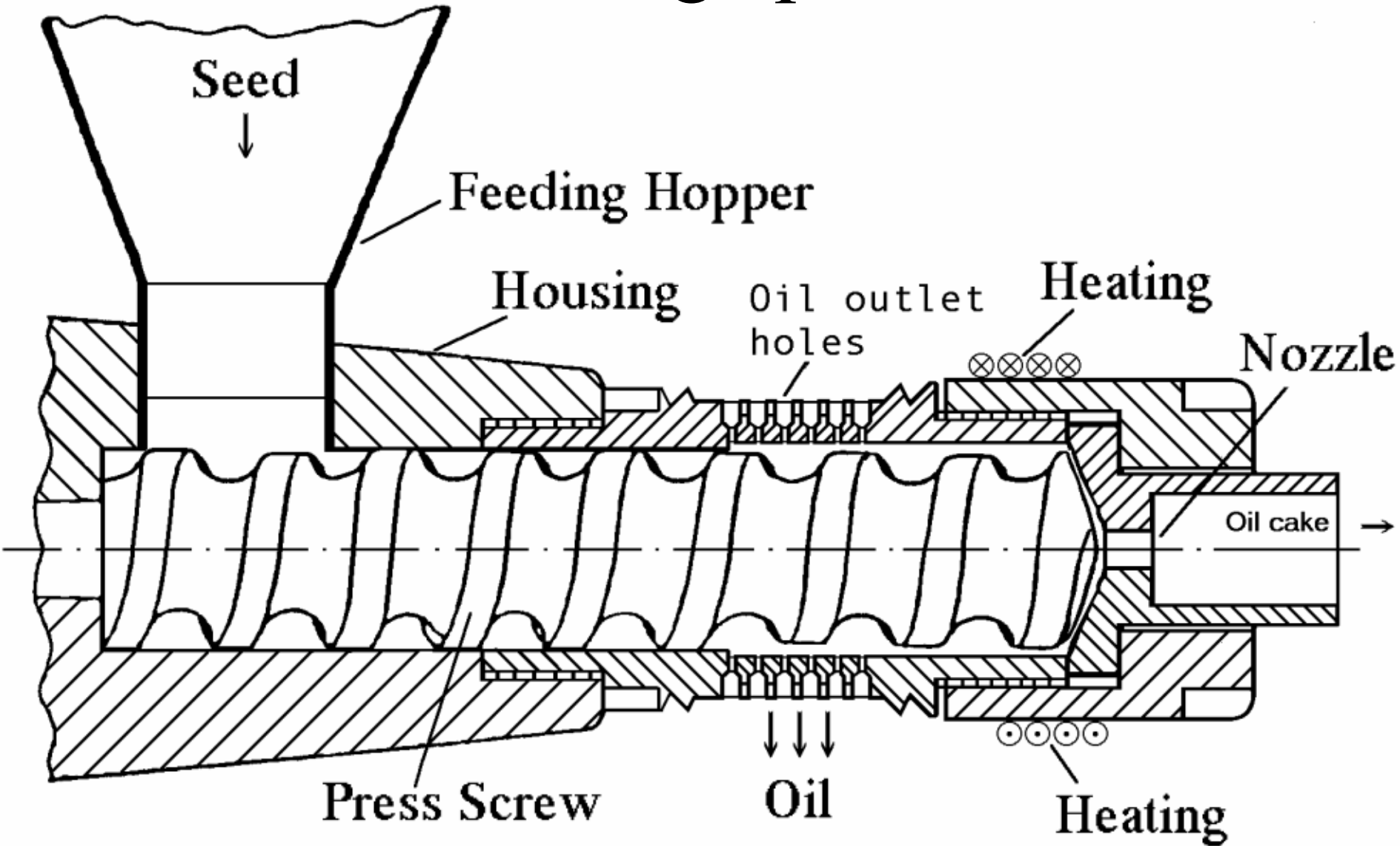


Csiga prés



Screw Press Cross Section

Csiga prés

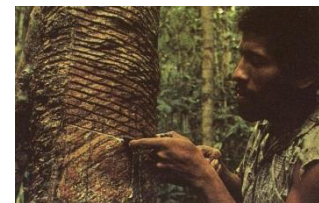




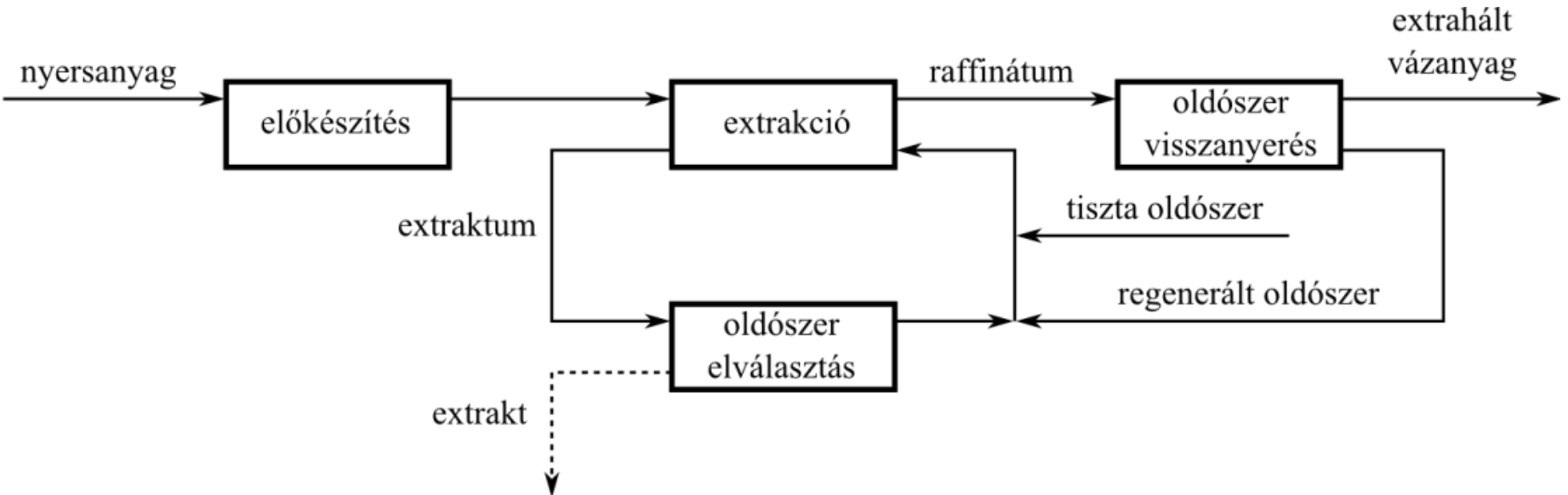


Elválasztási módszerek

- 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-keeton 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 ₆ H ₁₄ | C ₆ H ₁₄ | C ₂ H ₆ O | C ₃ H ₈ O | C ₄ H ₈ O ₂ | C ₃ H ₆ O |
| 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;

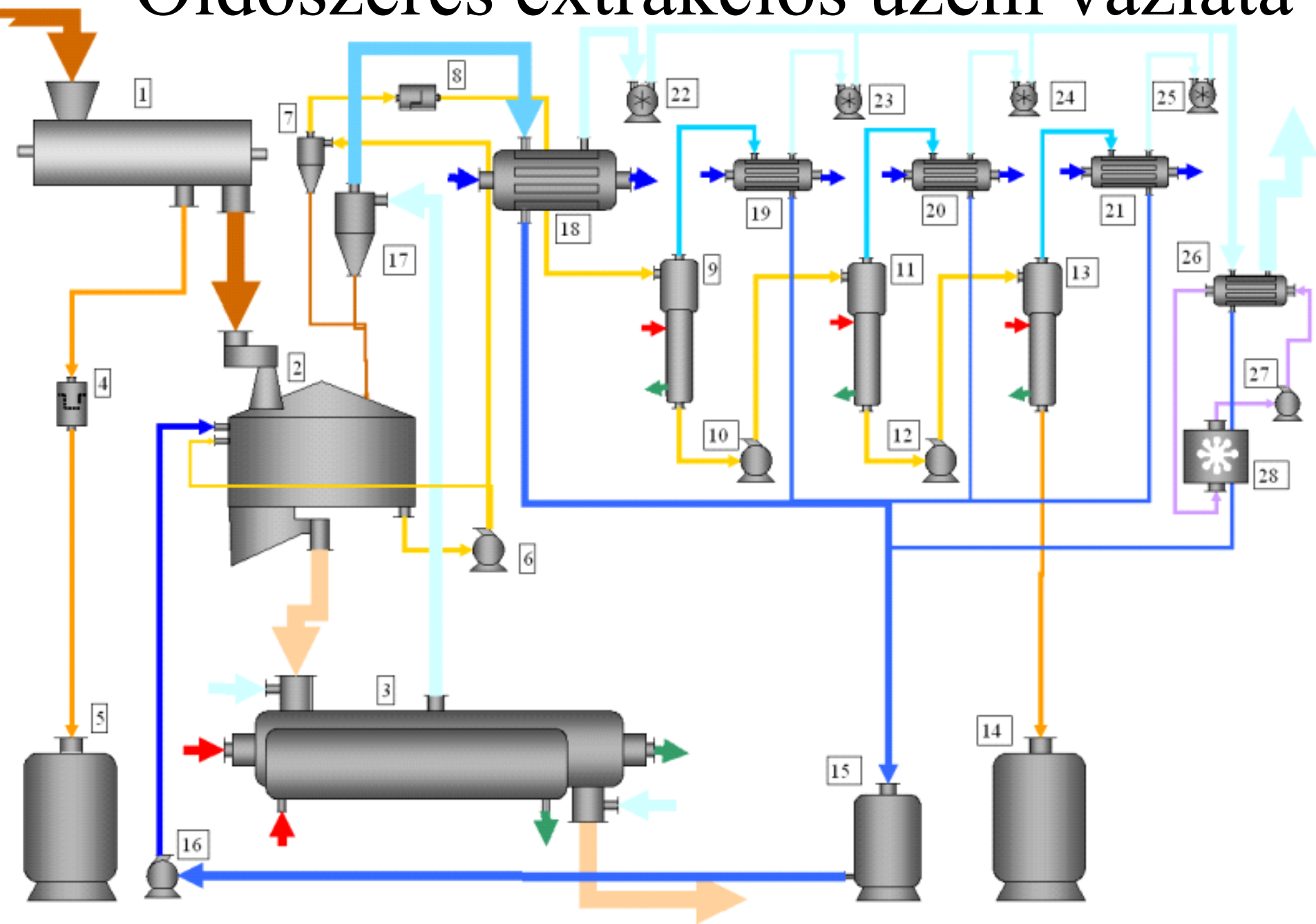
Szójabab (normál őrlés, sajtolás): 0,8 kg/t;

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

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

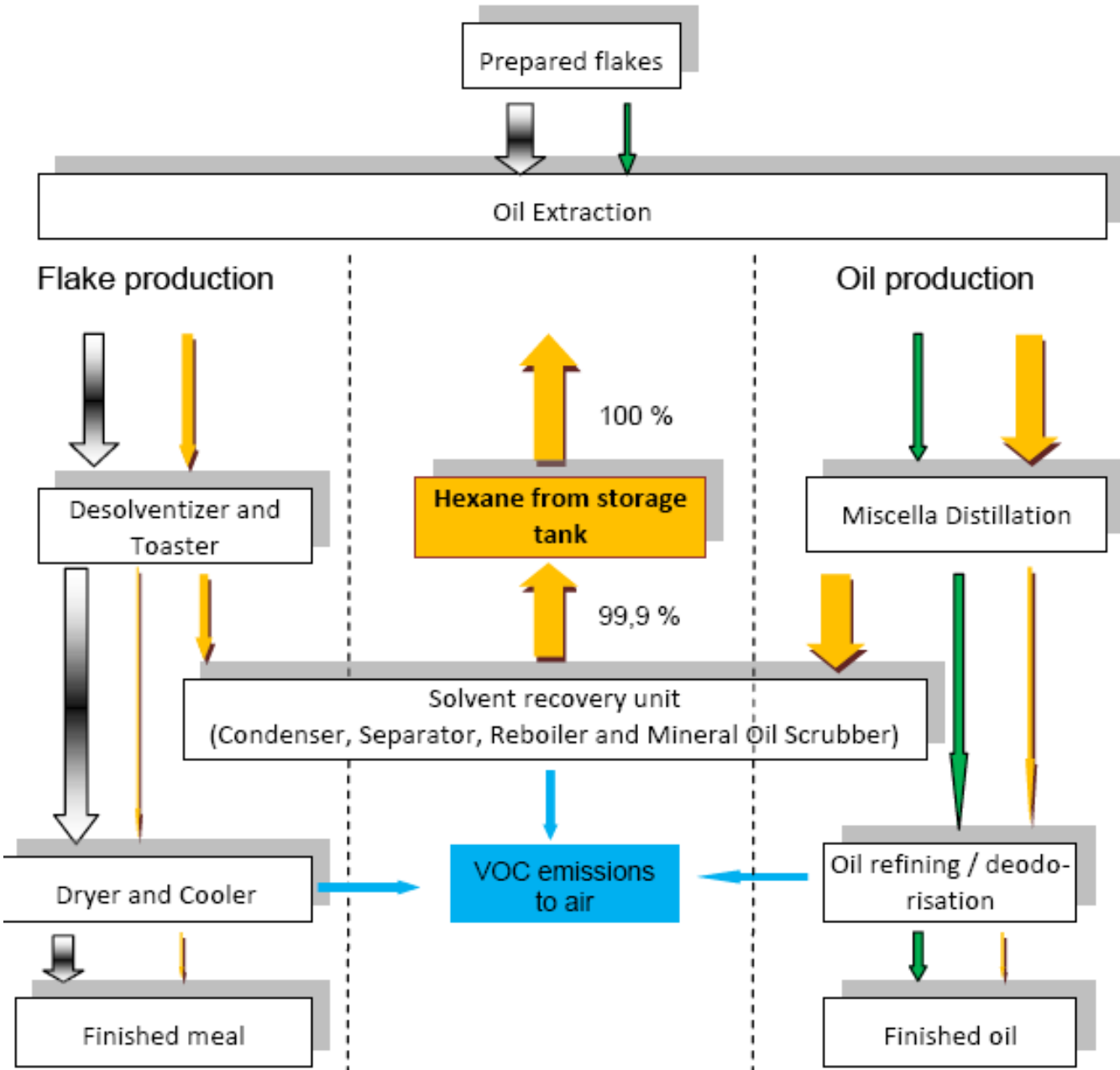
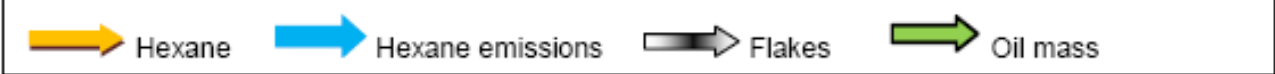
⁽⁴⁾ A teljes kibocsátási határértéket olyan berendezésekre, amelyek adagonként dolgozzák föl a magvakat illetve egyéb növényi anyagokat, az illetékes hatóság minden esetet külön vizsgálva, a legjobb elérhető technológia alapján állapítja meg.

Oldószeres extrakciós üzem vázlatja



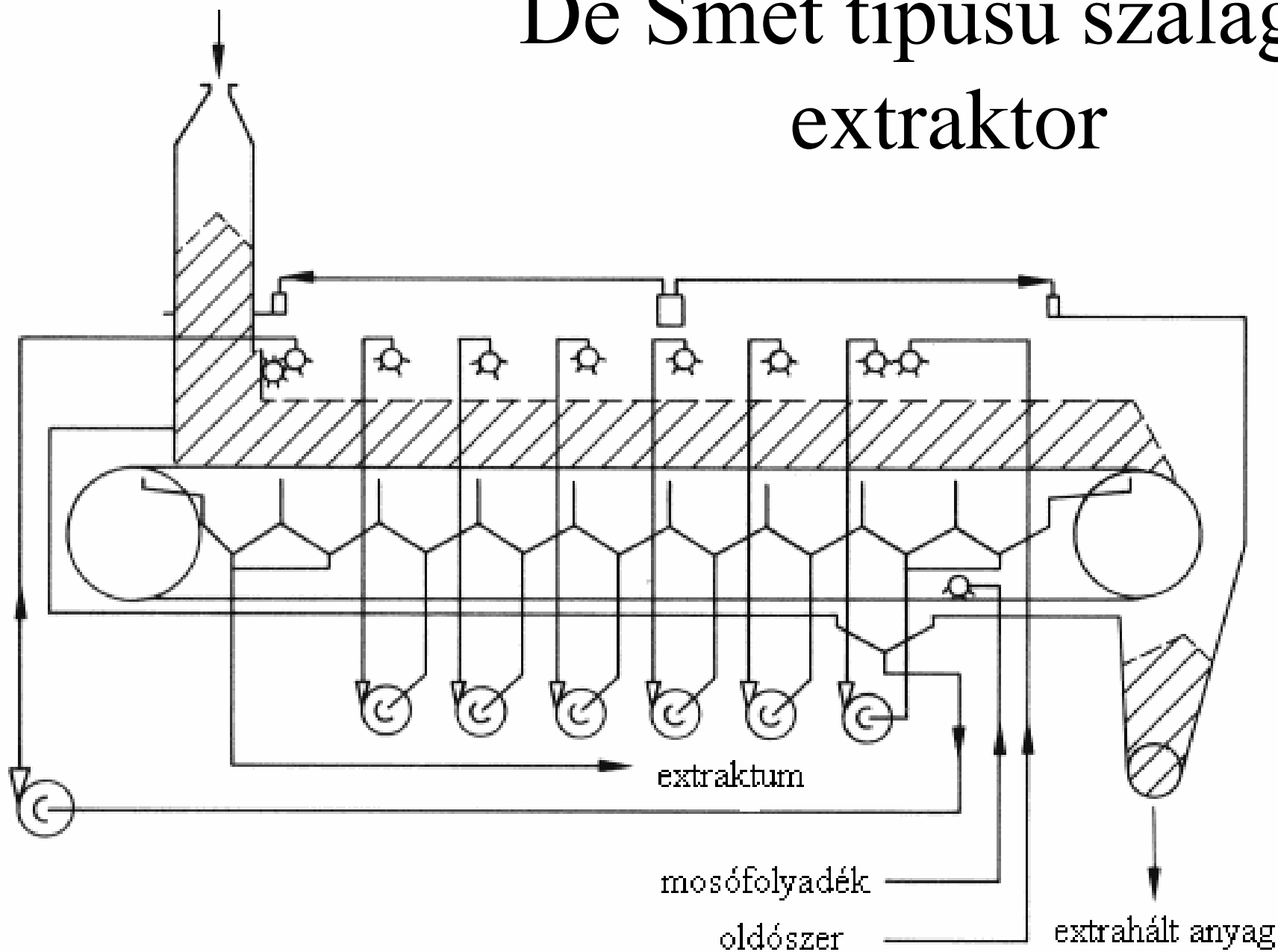
Oldószeres extrakciós üzem





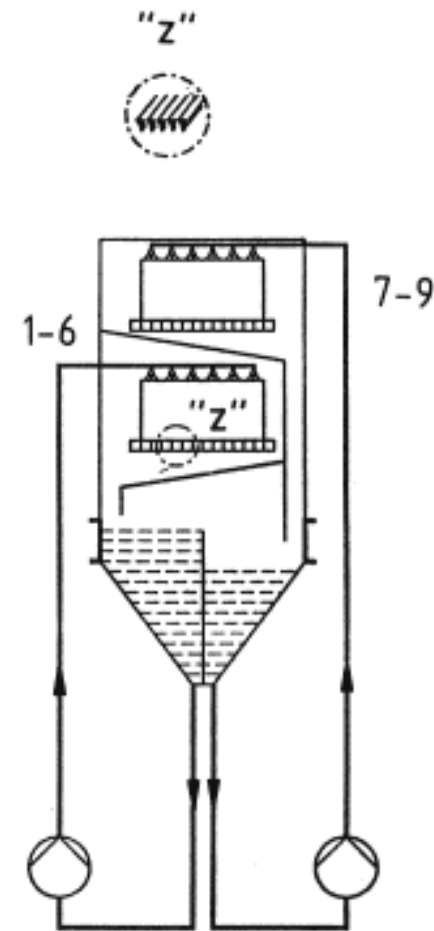
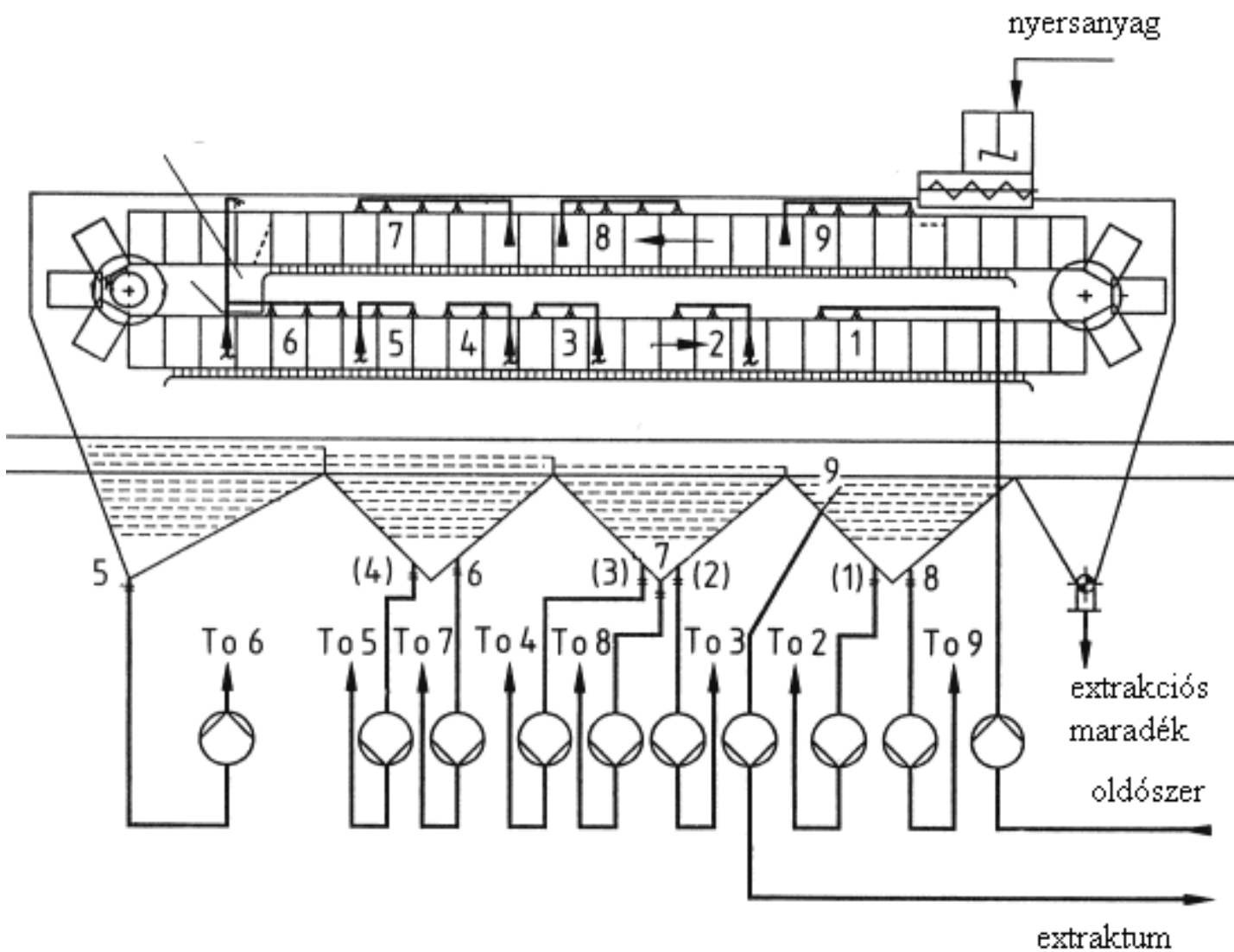
De Smet típusú szalagos extraktor

nyersanyag

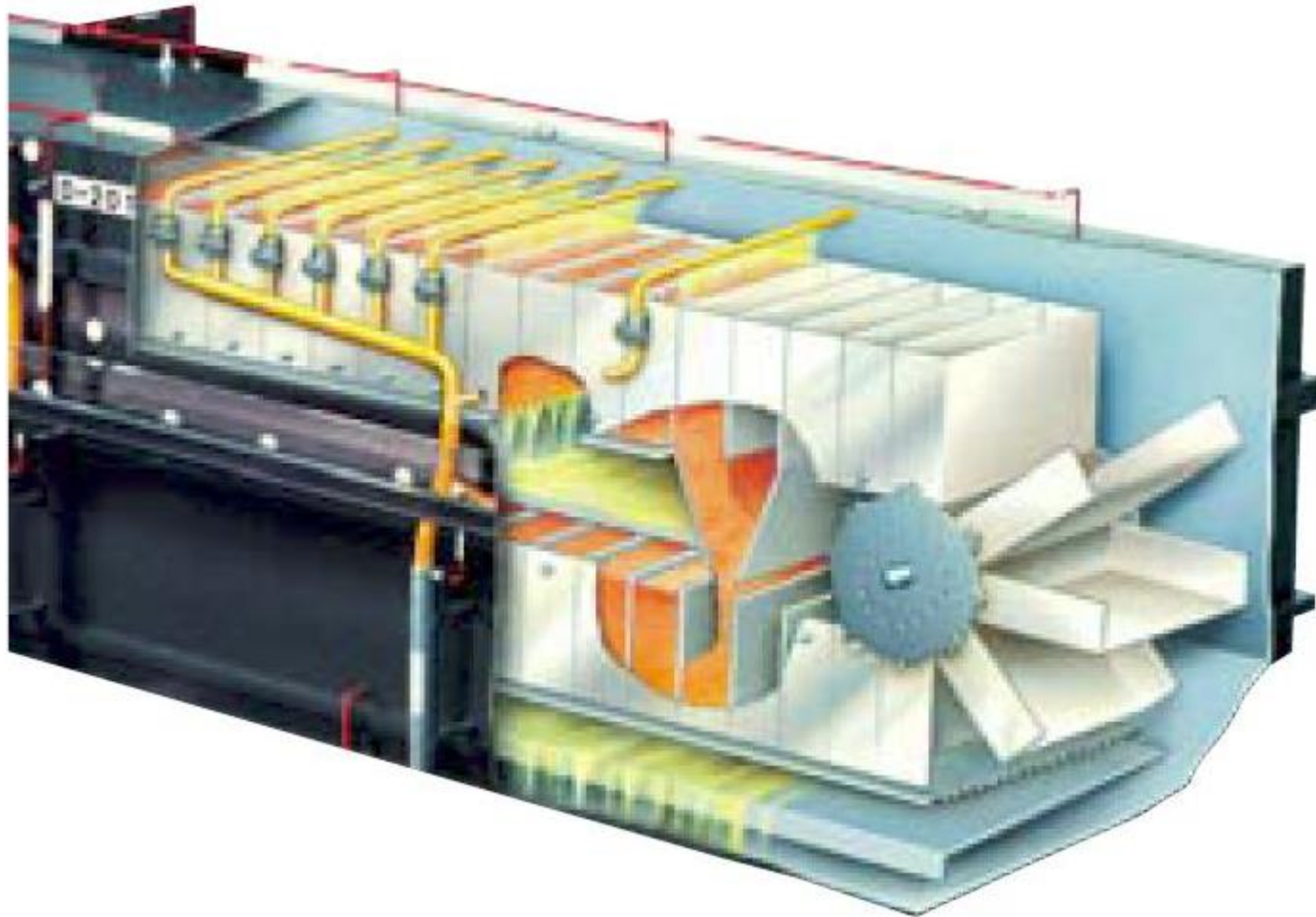




Lurgi extraktor



Lurgi ekstraktor



Lurgi ekstraktor



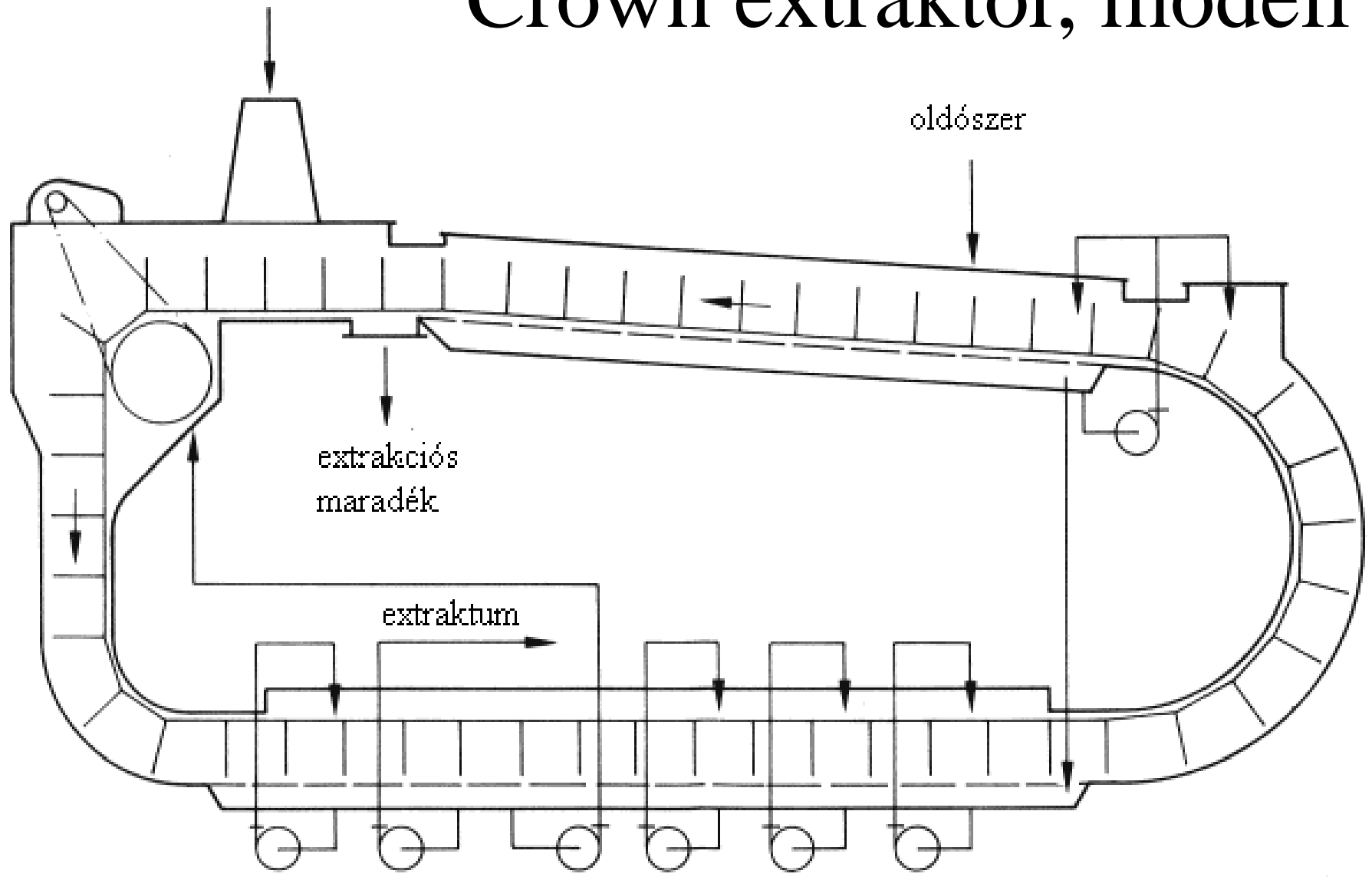
Crown extractor, modell II

nyersanyag

oldószer

extrakciós
maradék

extraktum



Crown extraktor, modell II

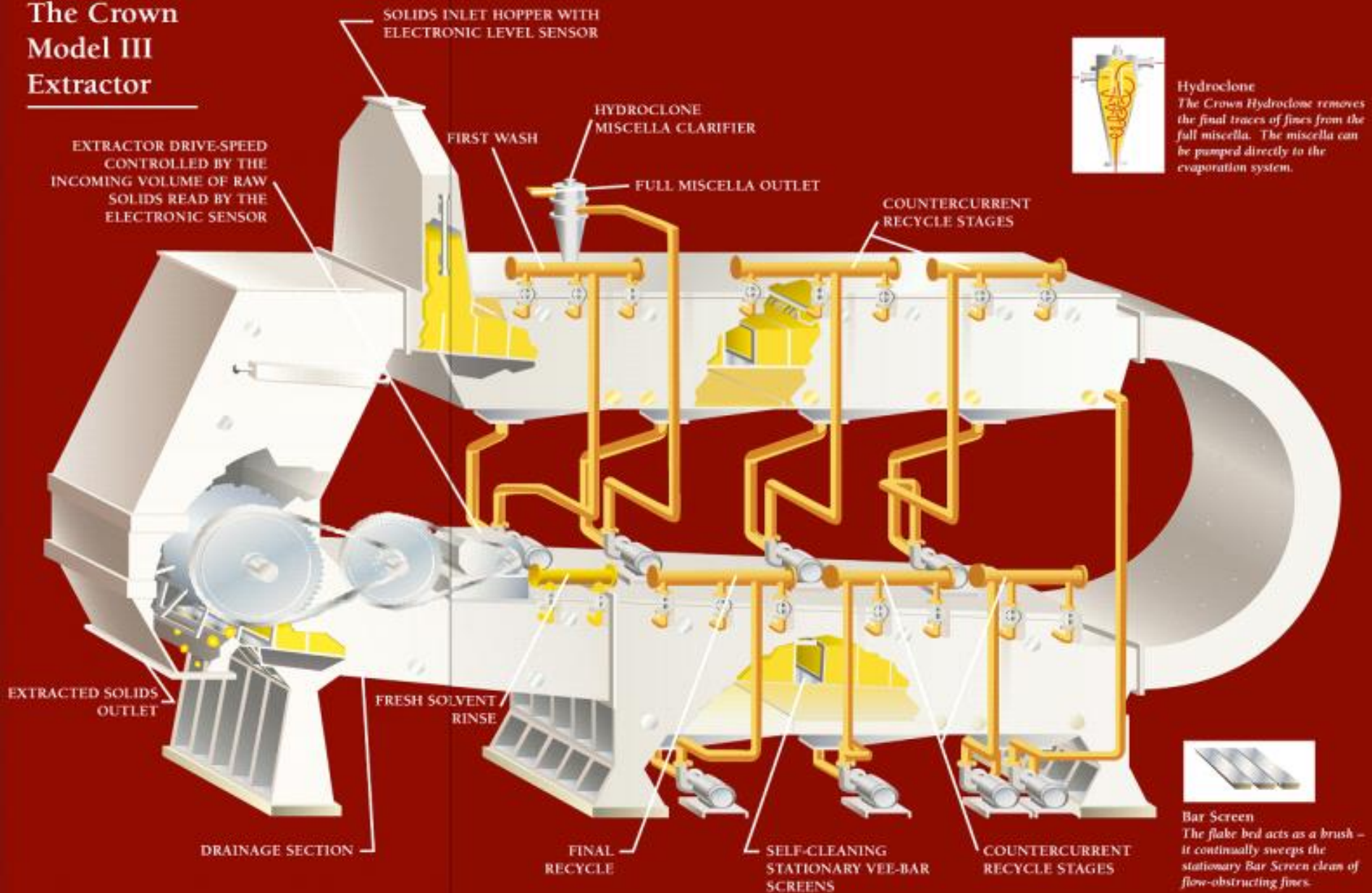


Crown ekstraktor, modell II

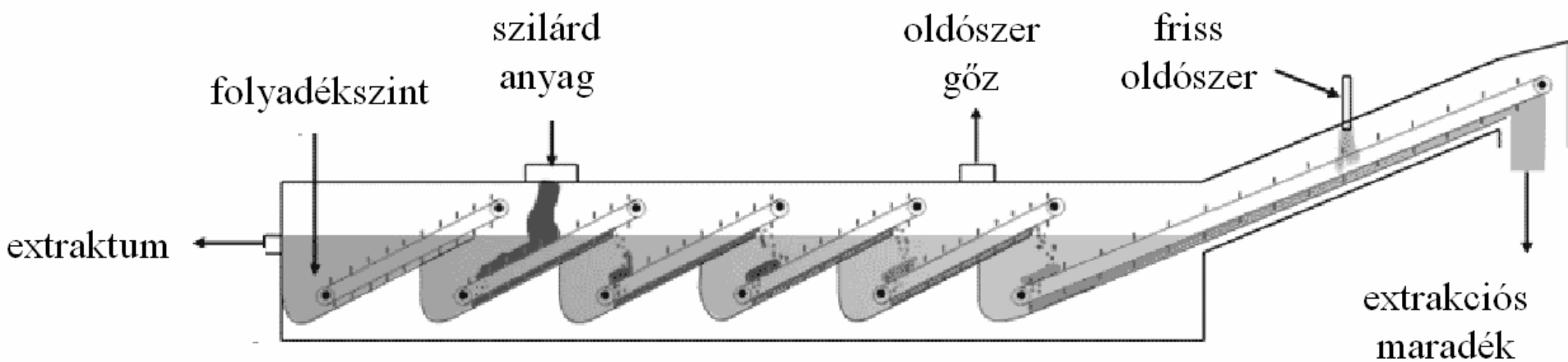


Crown extractor, model III

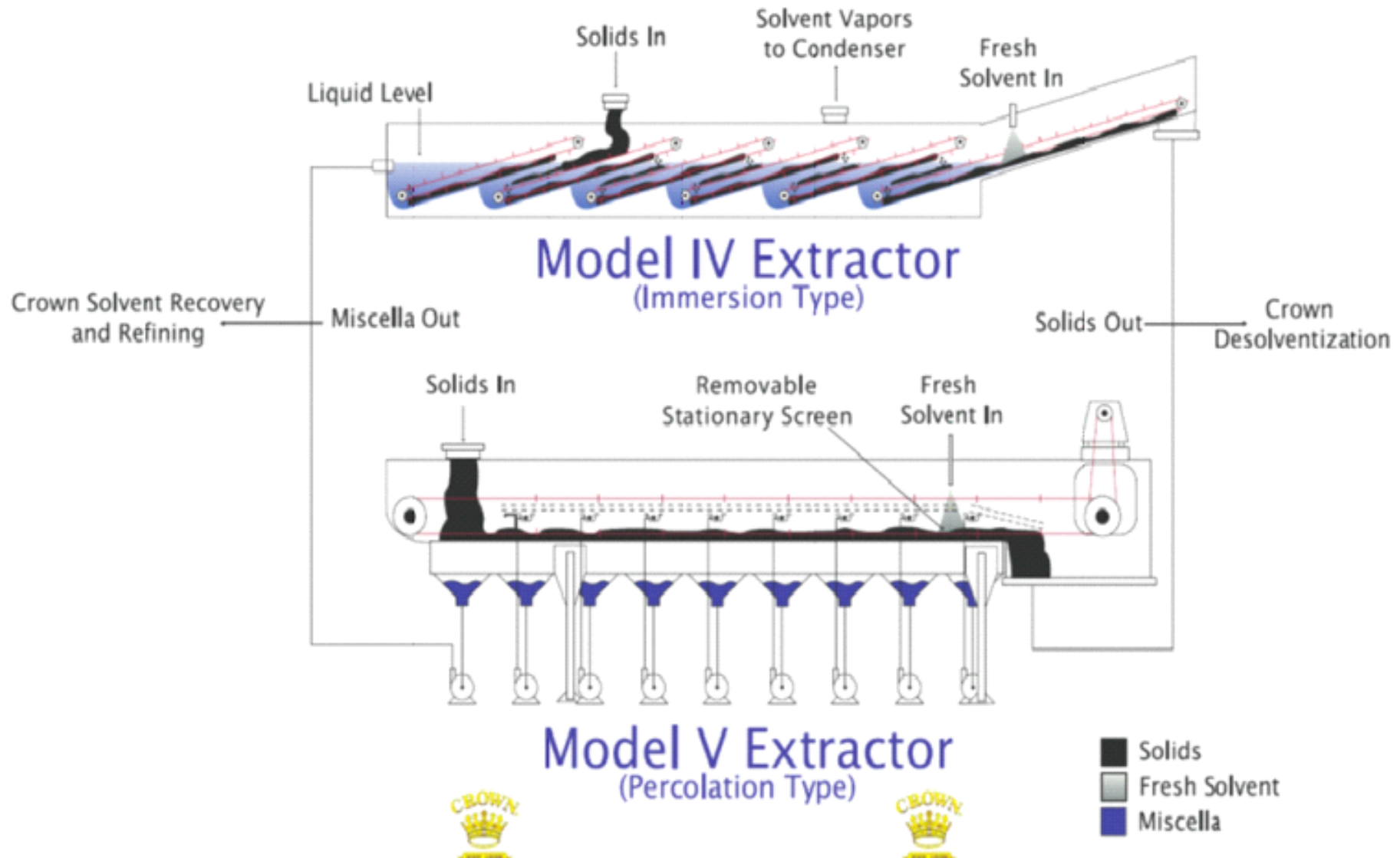
The Crown Model III Extractor



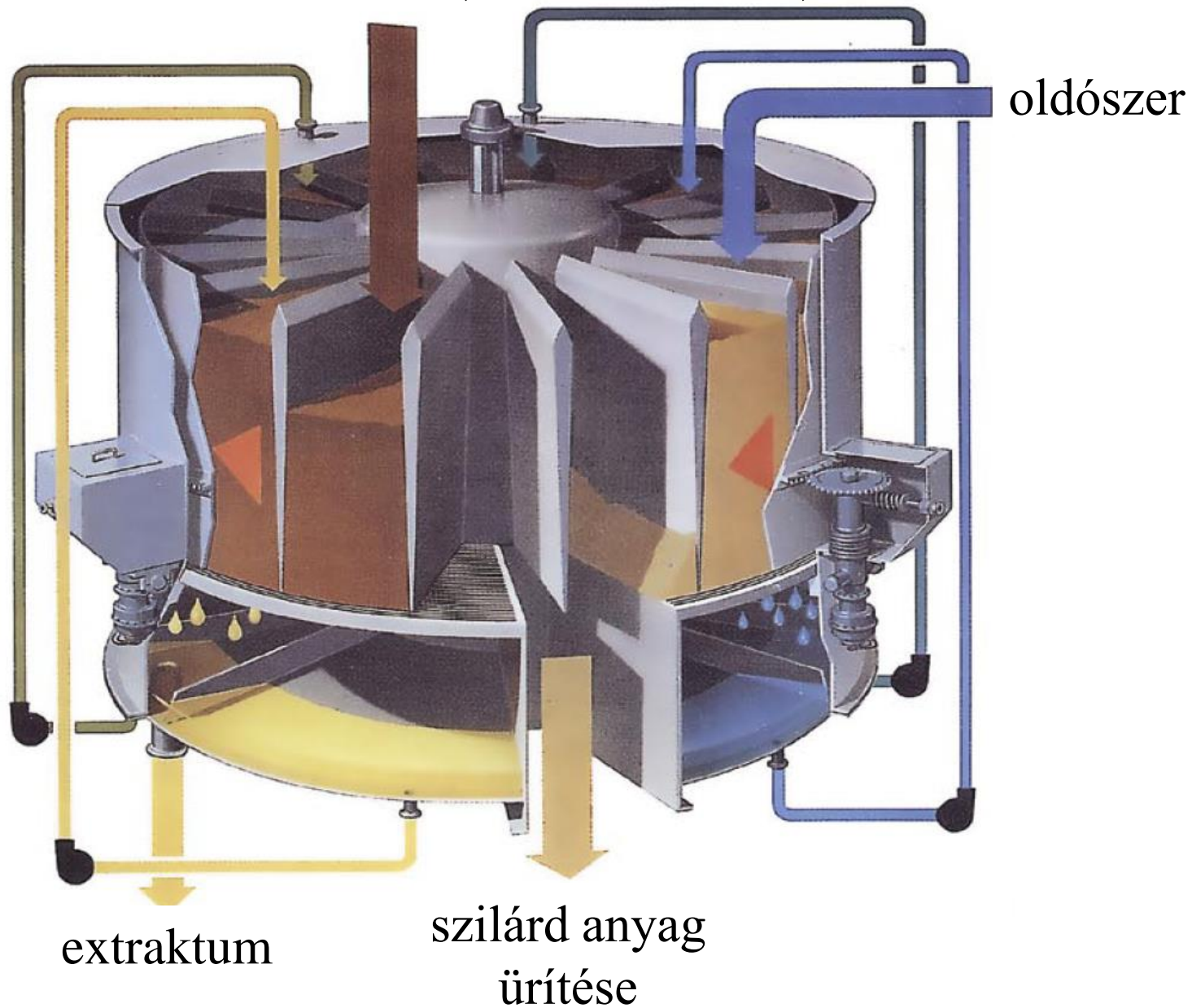
Crown extractor, model IV



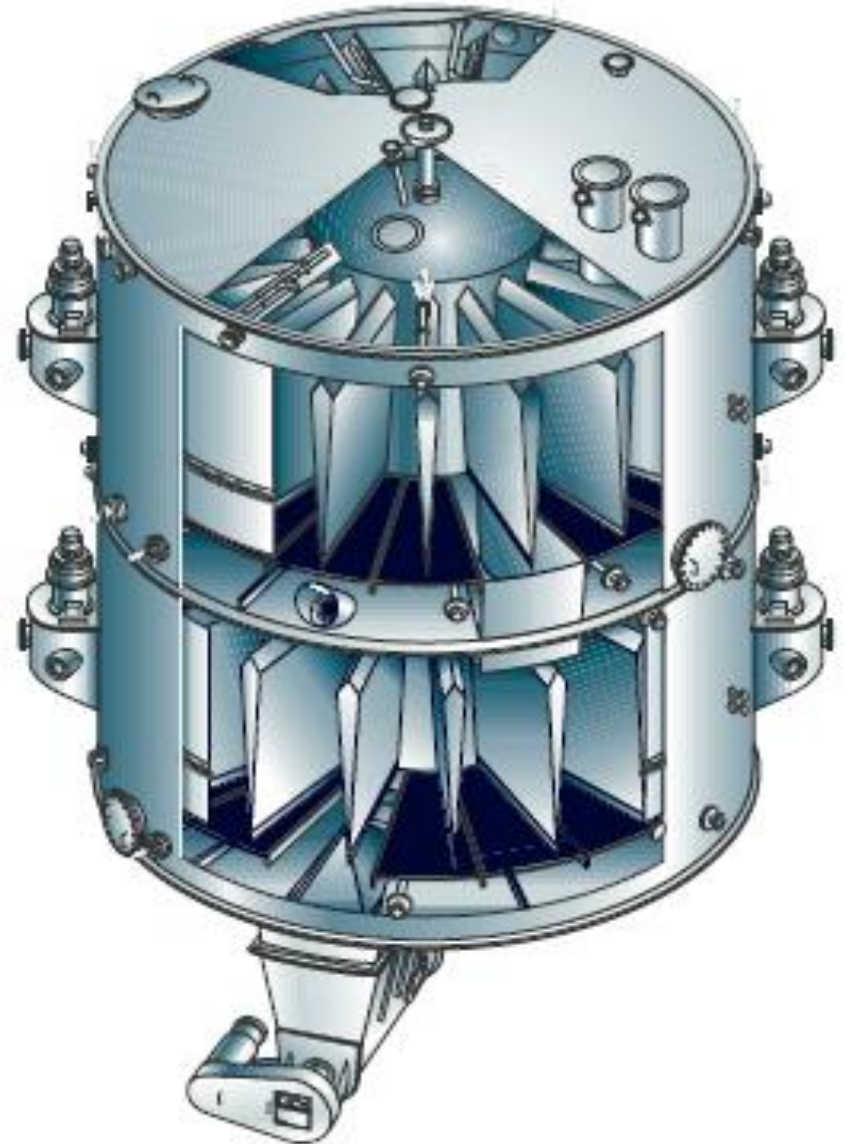
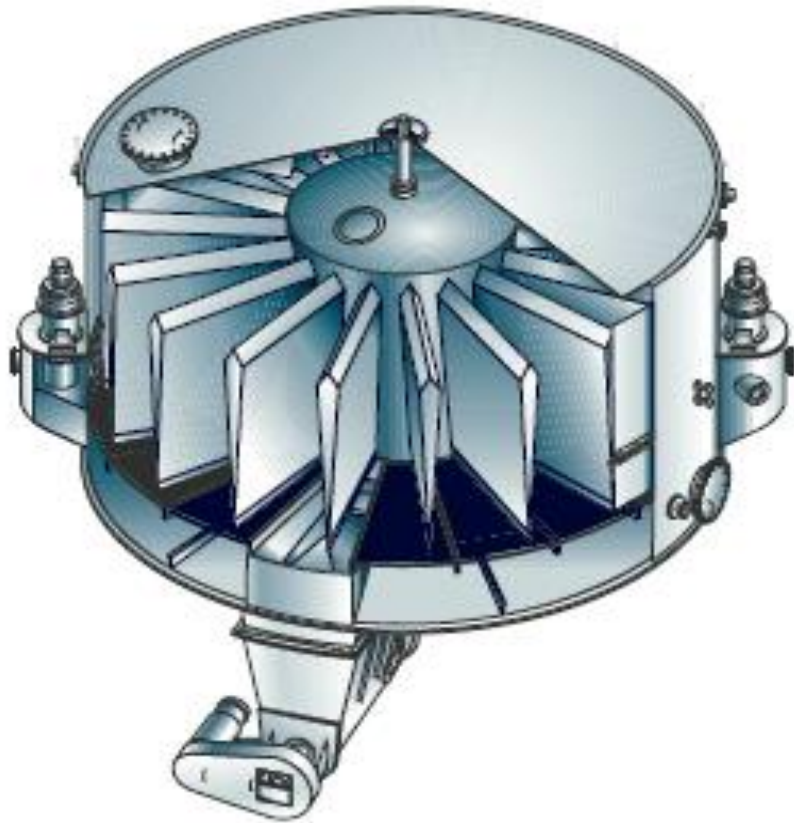
CROWN MODEL IV AND MODEL V EXTRACTORS



Karusszel- (Rotocel-) extraktor



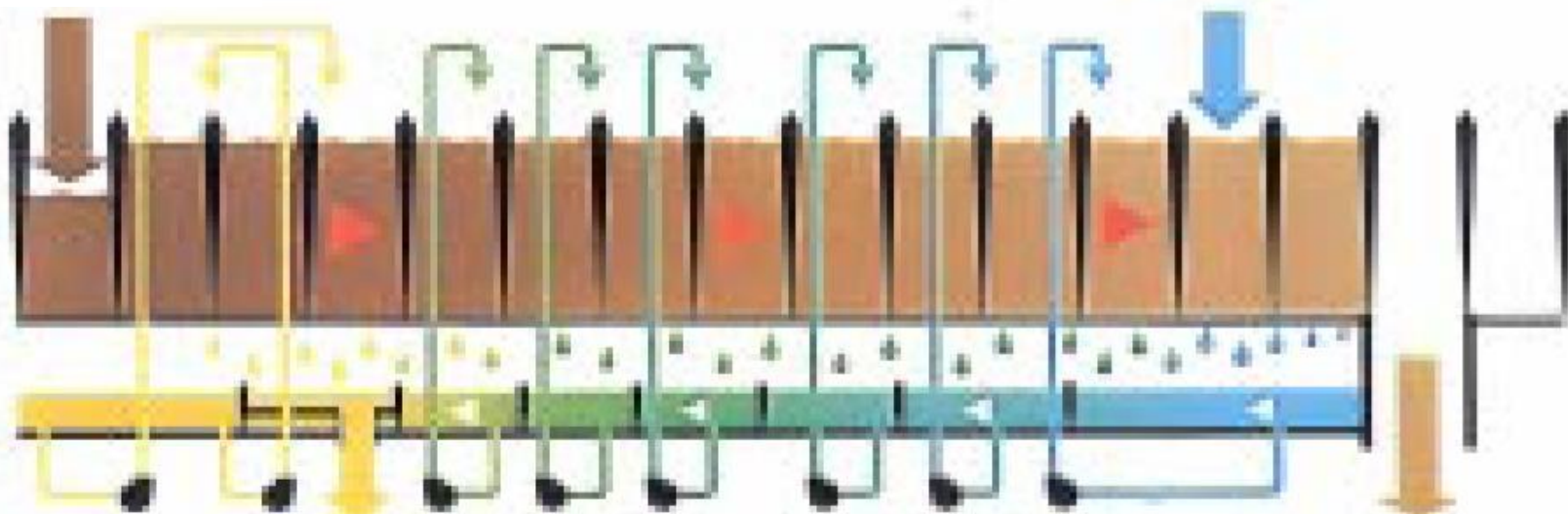
Karusszel- (Rotocel-) extraktor



Karusszel- (Rotocel-) extraktor

szilárd anyag
betöltés

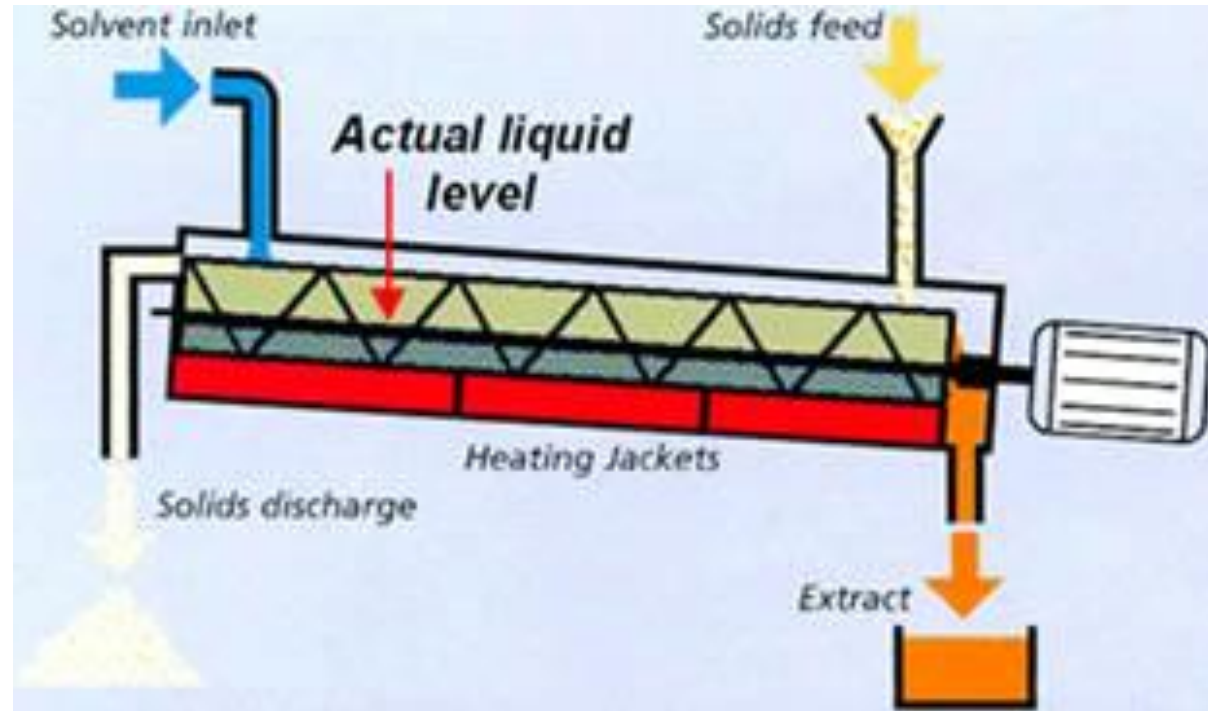
oldószer

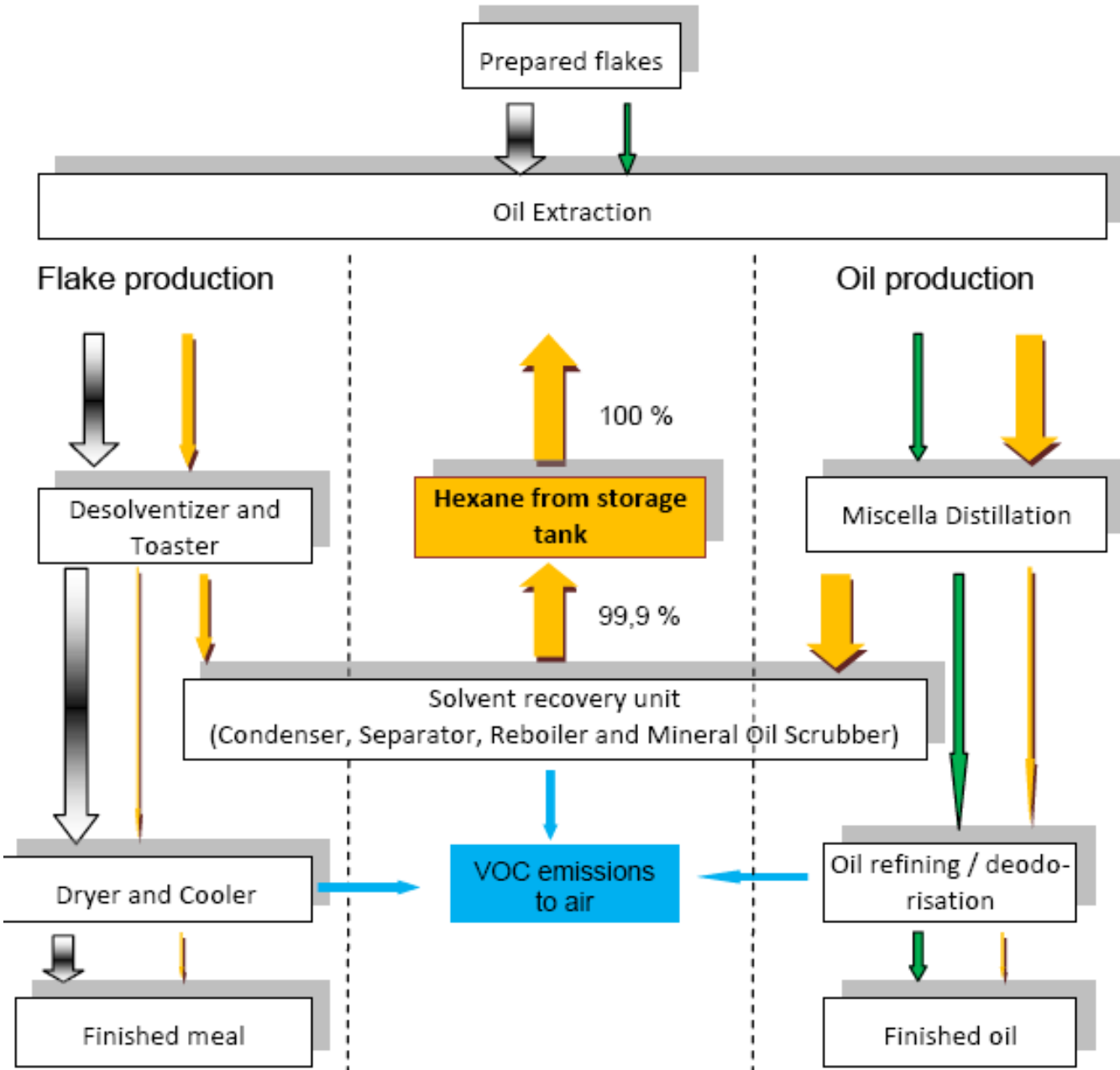
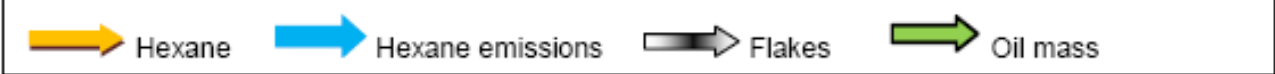


extraktum

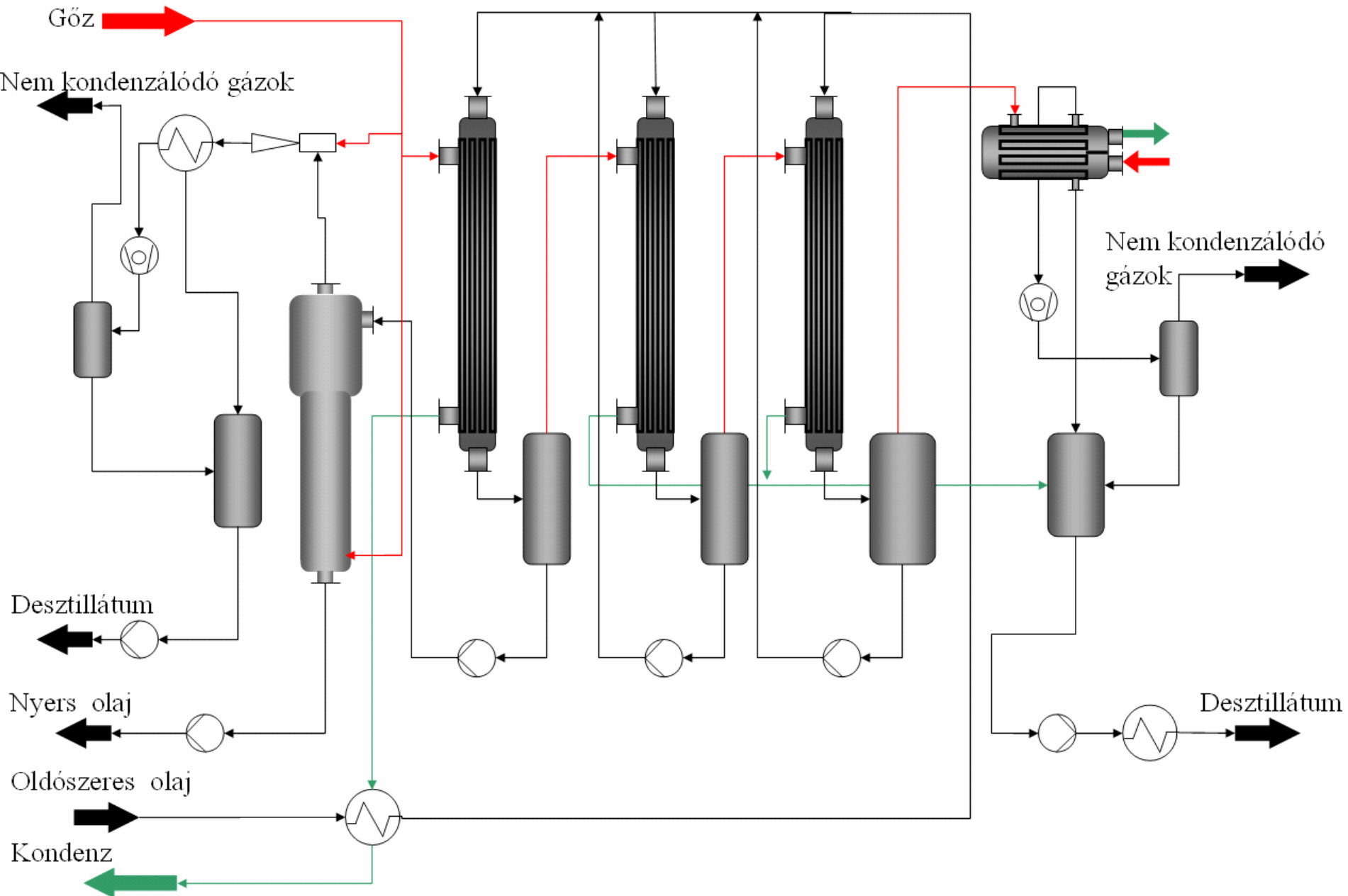
szilárd anyag
ürítése

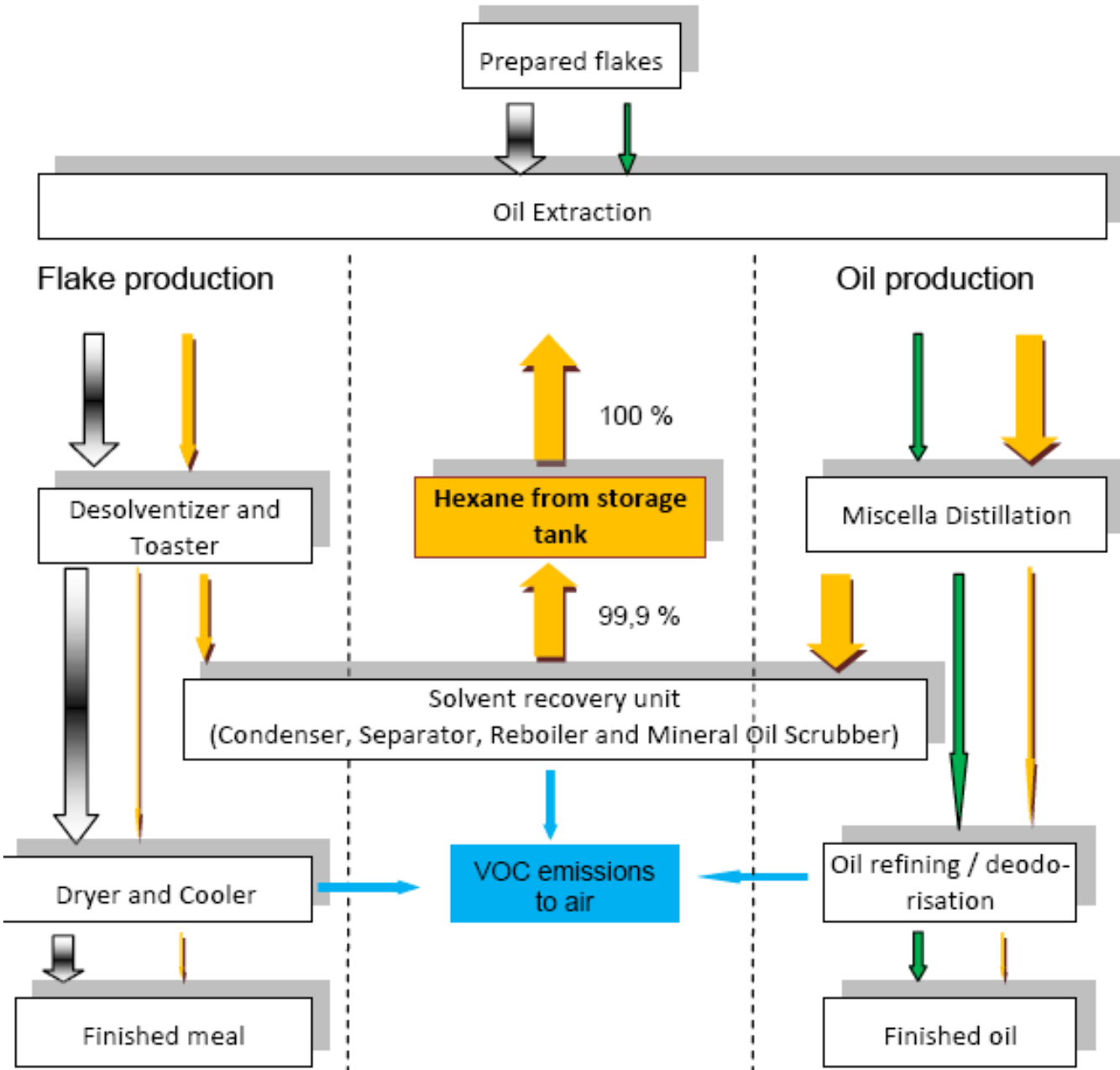
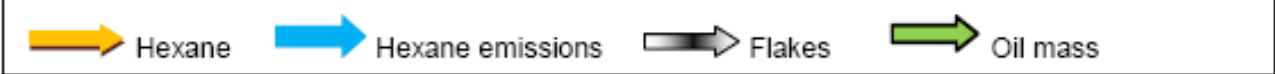
CONTEX-extraktor



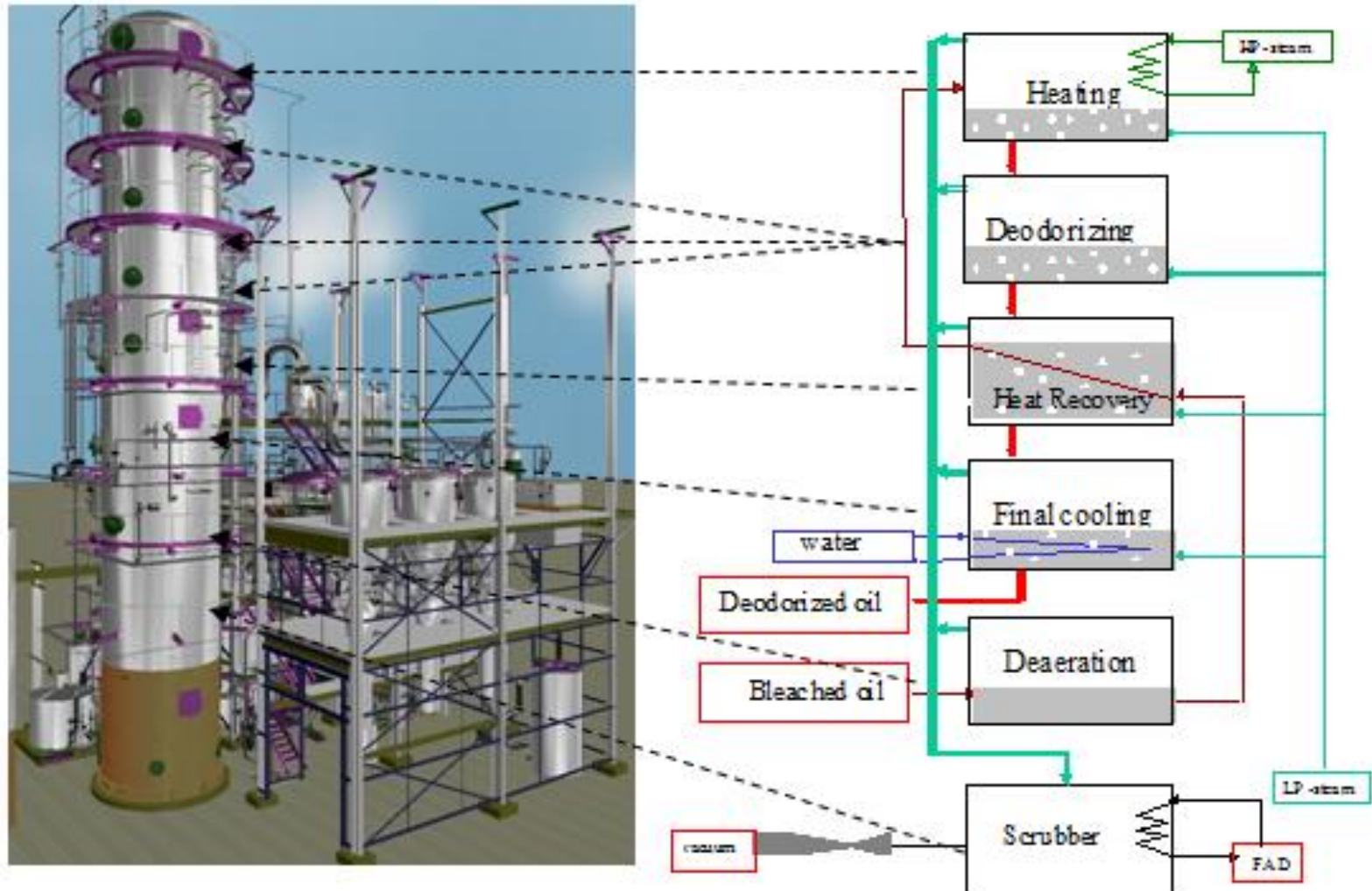


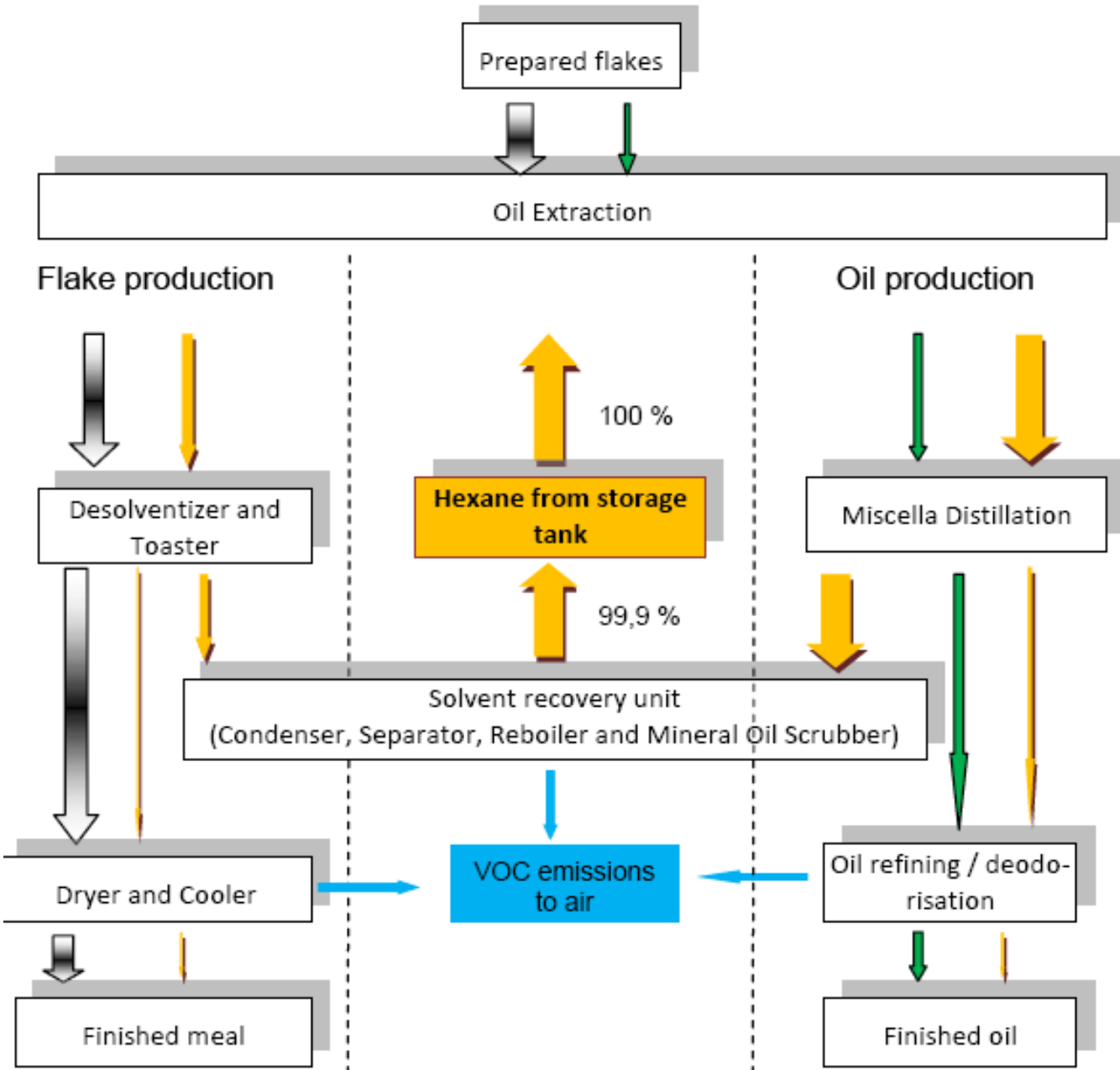
Három-tesztéses esőfilmes bepárló rendszer



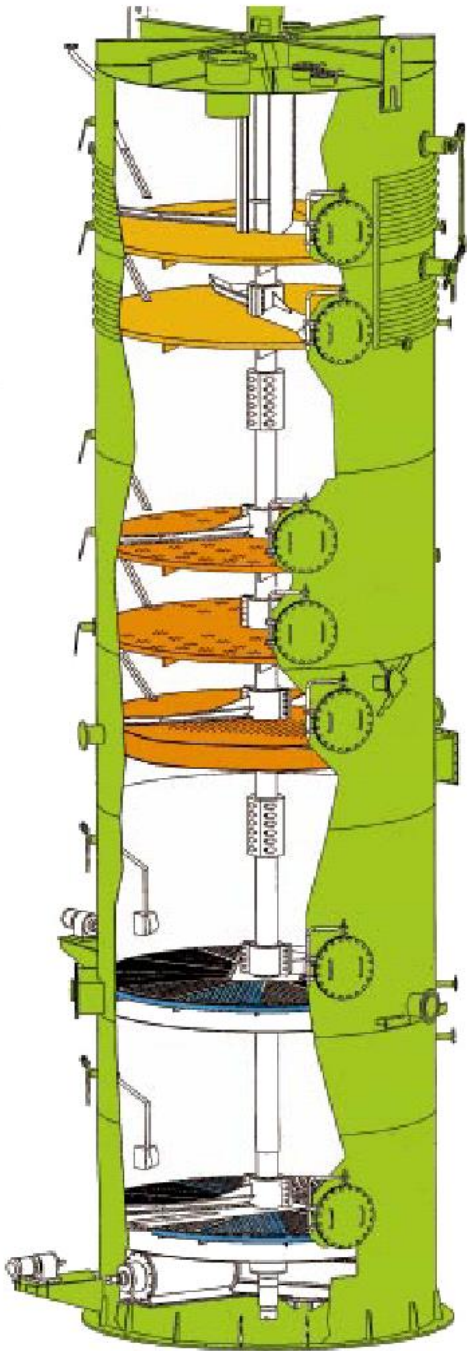


Dezodorálás

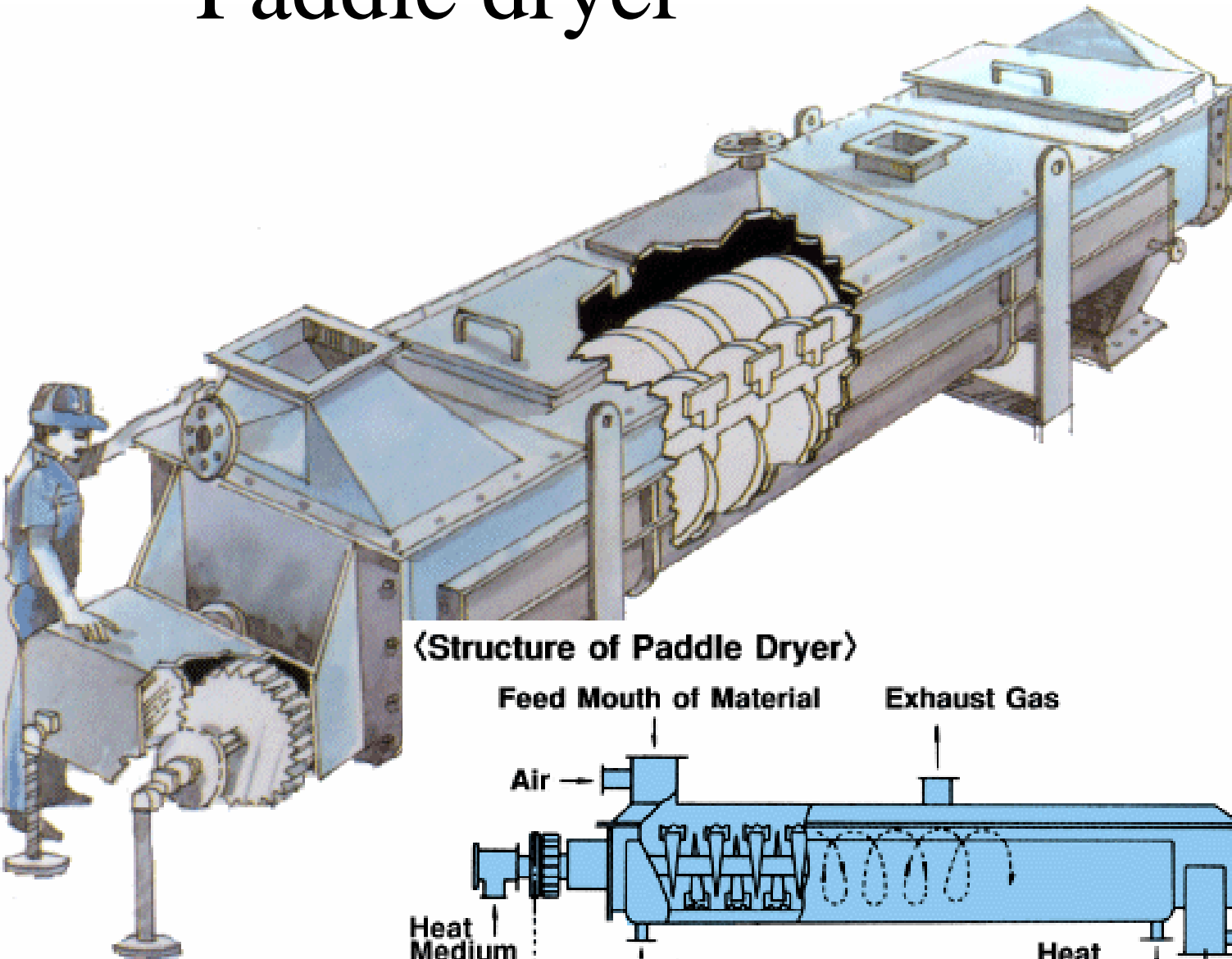




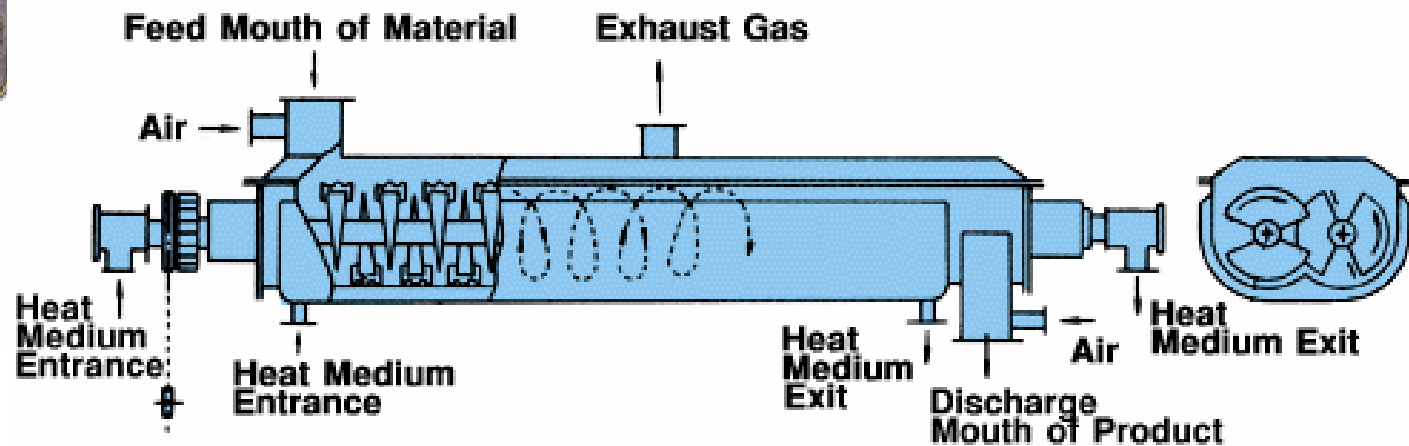
Krupp-tosztter



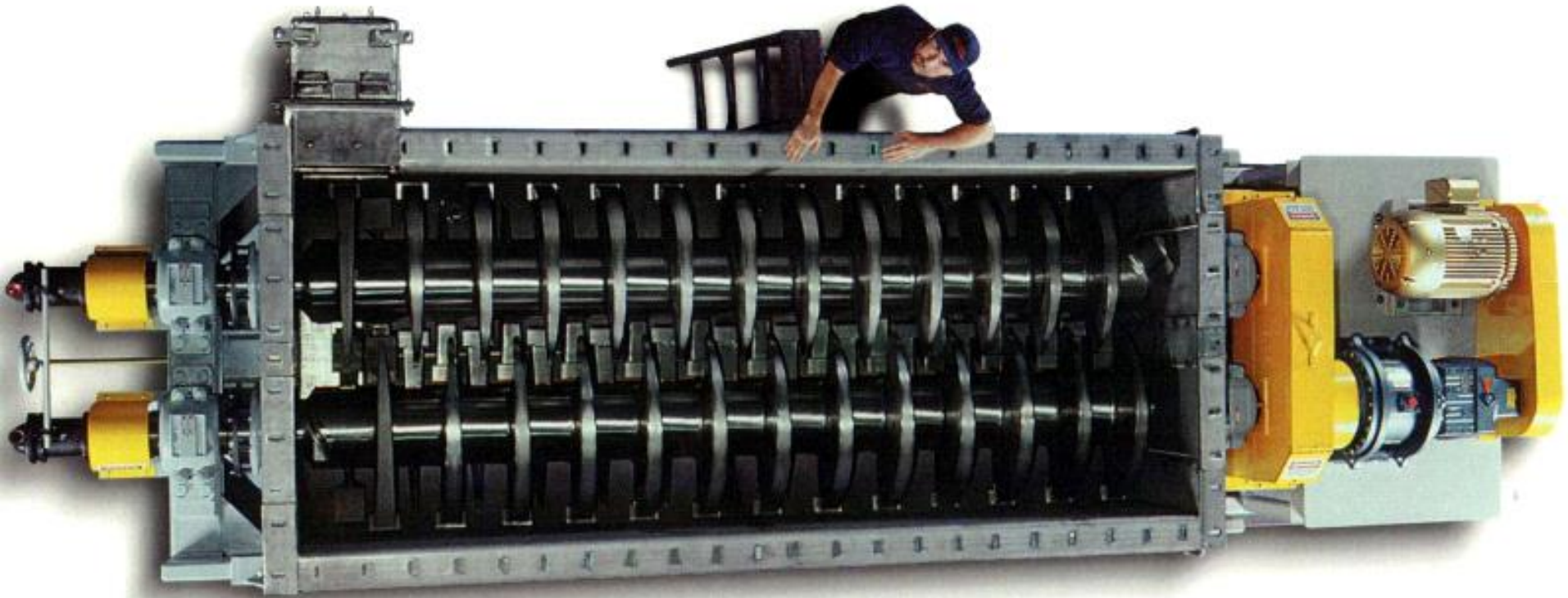
Paddle dryer



〈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)

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!