

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

(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 „nagyhatalom”

Illóolaj elválasztási módszerek

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

Az illóolaj komponensek forrponjtja légköri nyomáson

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

Elméleti alapok

$$P_{olaj}^0 + P_{víz}^0 = P$$

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

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

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

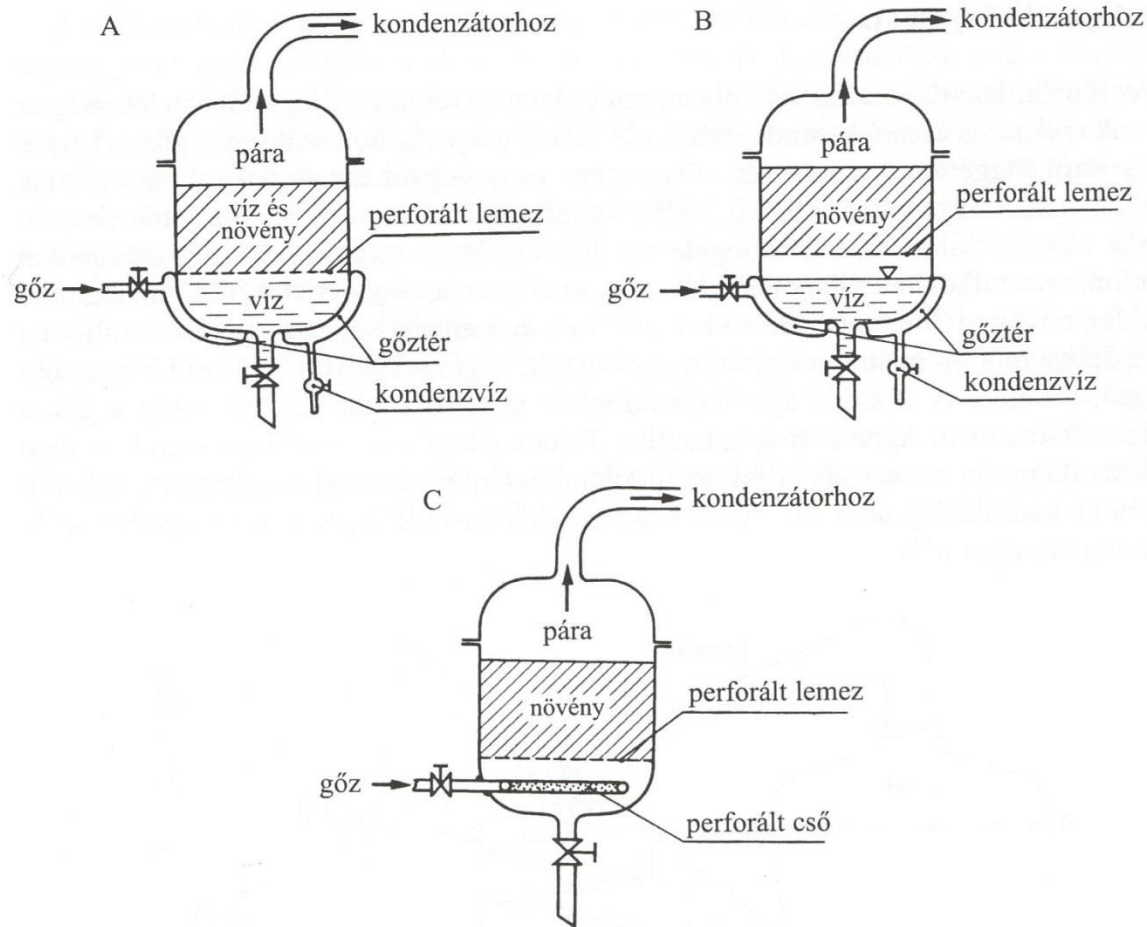
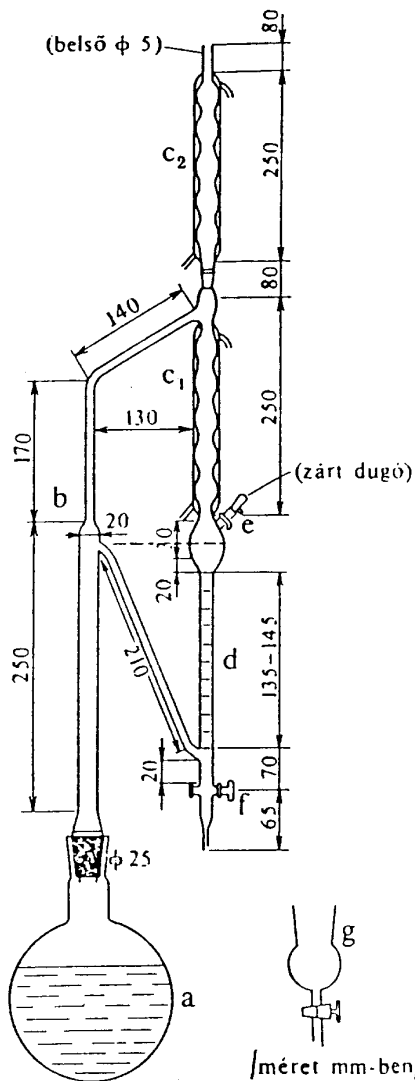
Számított vízgőz-szükséglet

- 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

Víz-, víz és gőz-, és gőzdesztilláció

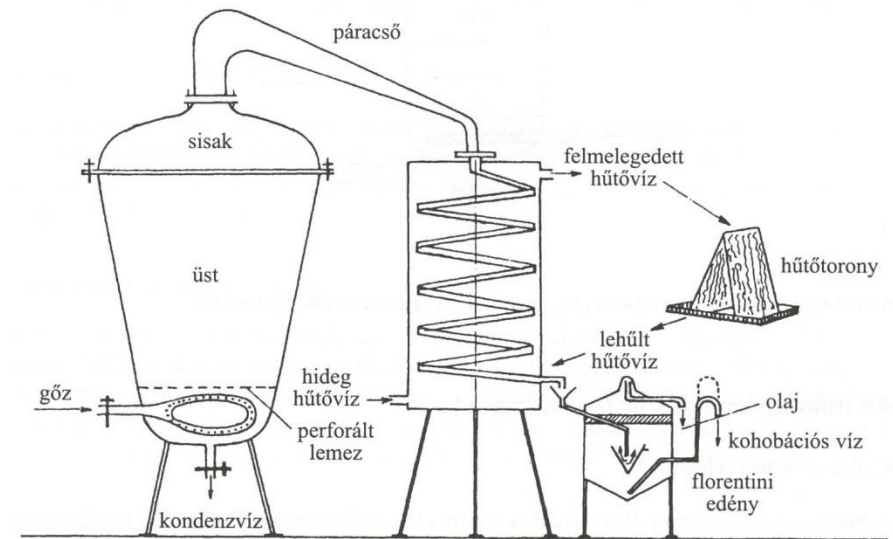
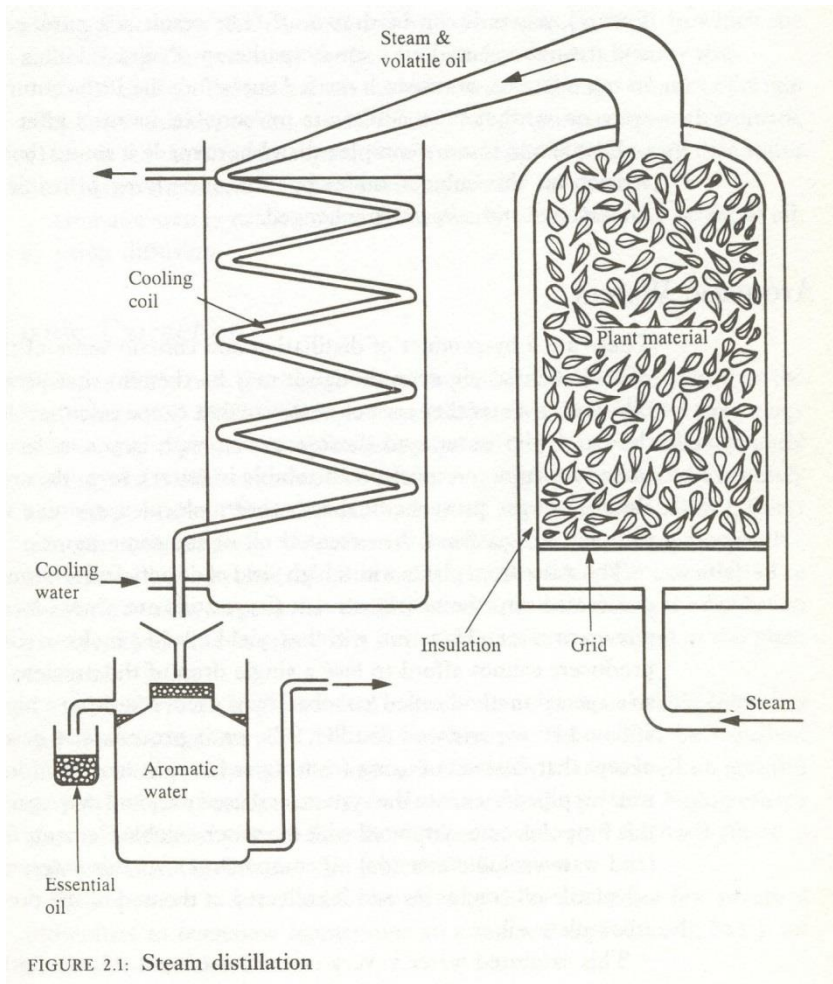


27. ábra

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

[méret mm-ben]

Vízgőz-desztilláció



28. ábra
Szakaszos üzemi illóolaj-lepárló vázlatos rajza

FIGURE 2.1: Steam distillation

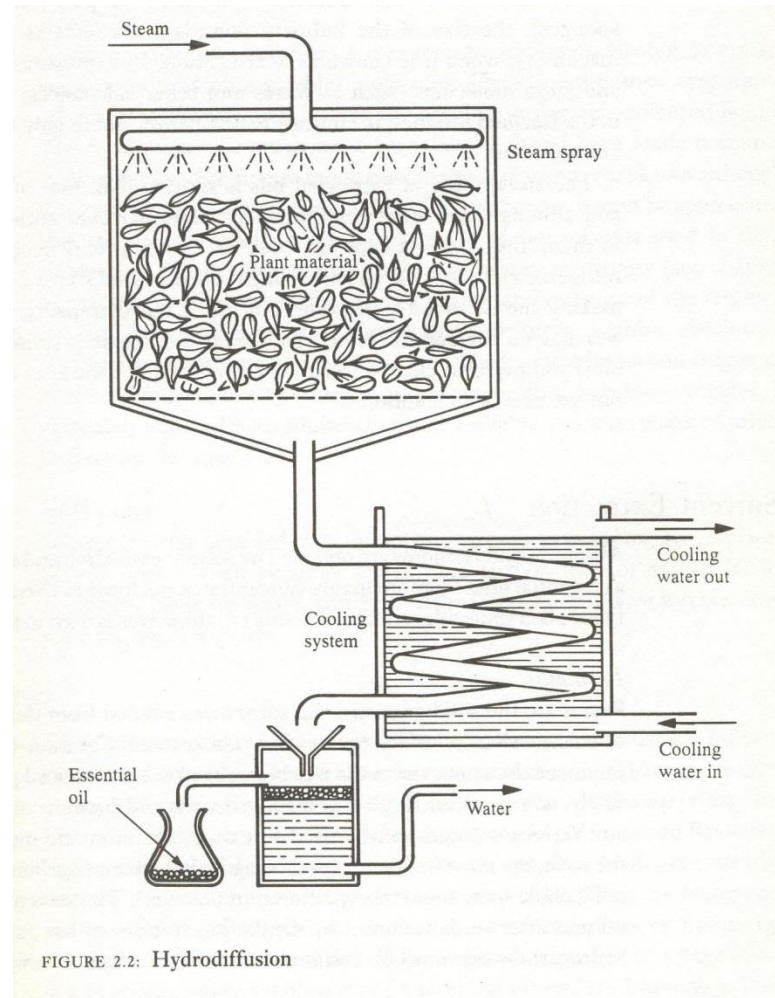
Néhány olaj lepárlási ideje (4 m³ üst)

- 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

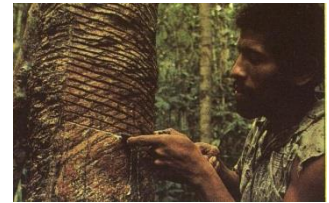
- Vízgőz-desztilláció
- Hidrodifúzió / perkoláció

Hidrodiffúzió

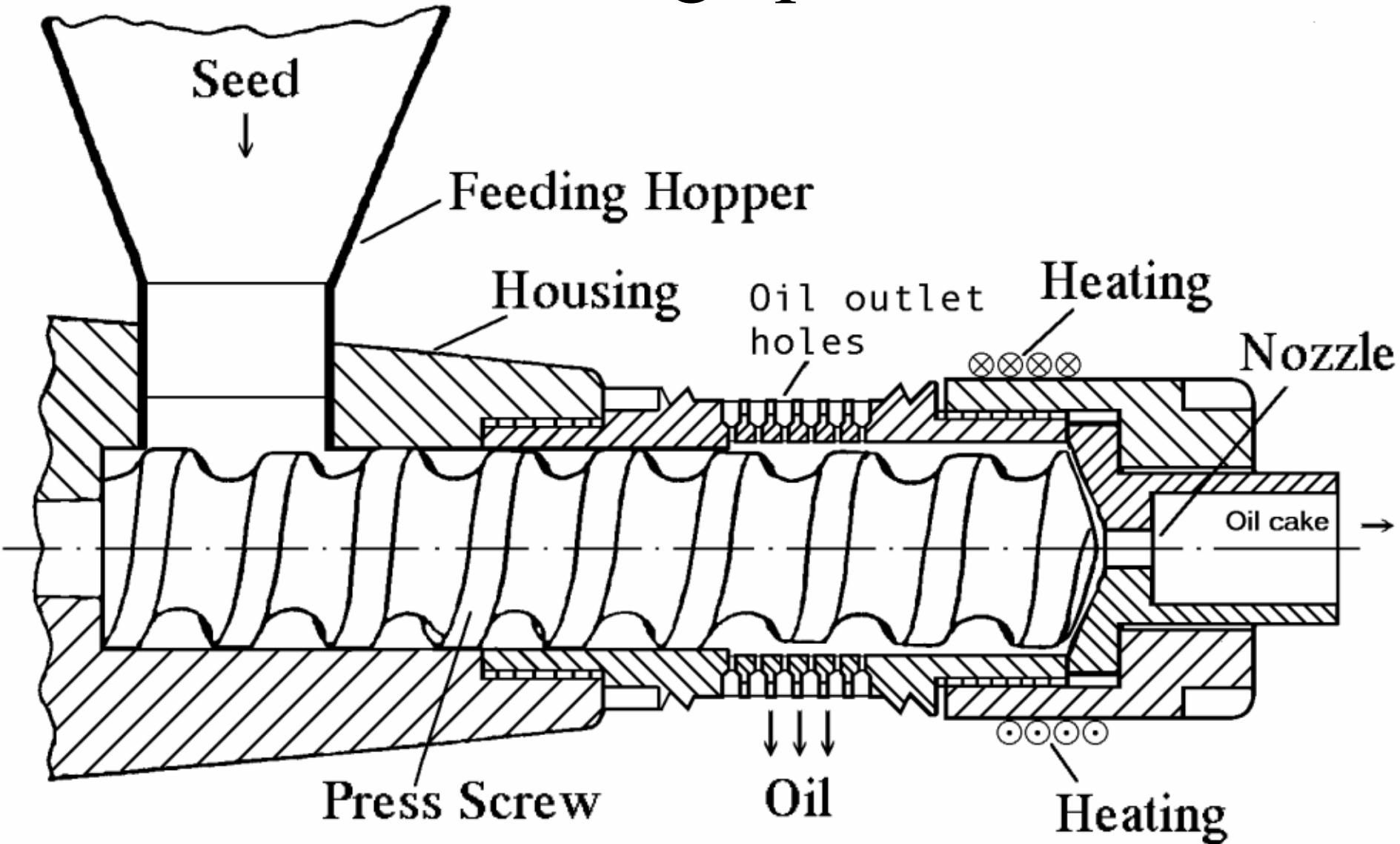


Elválasztási módszerek

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

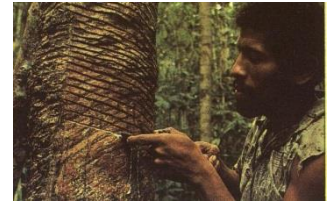


Csiga prés

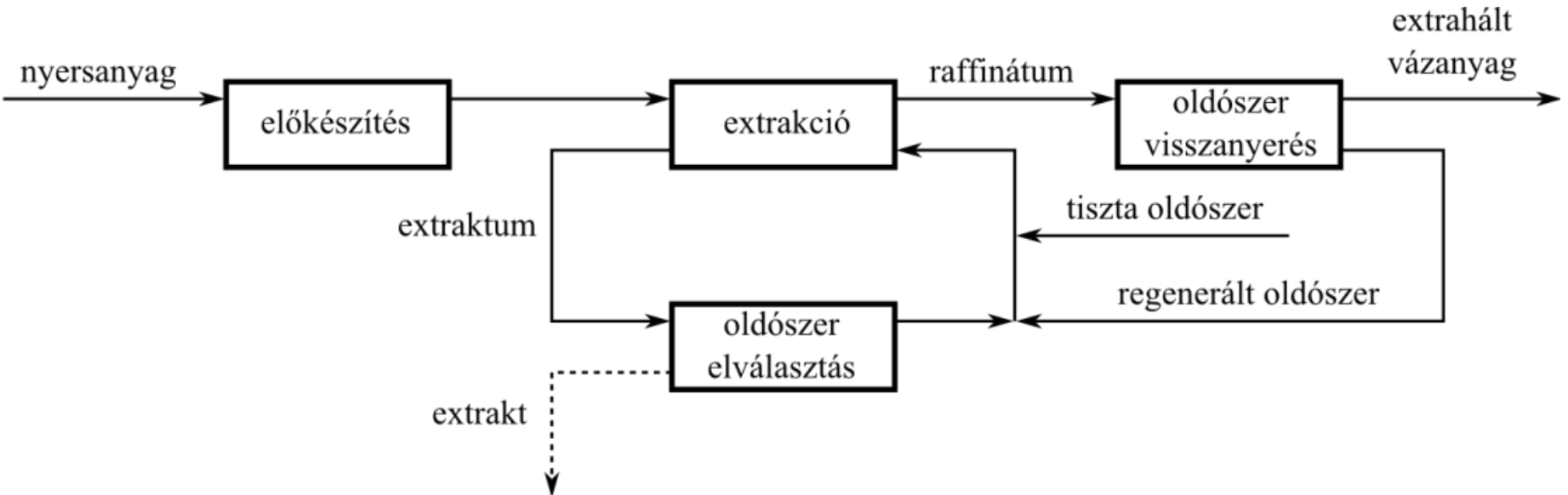


Elválasztási módszerek

- 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 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;

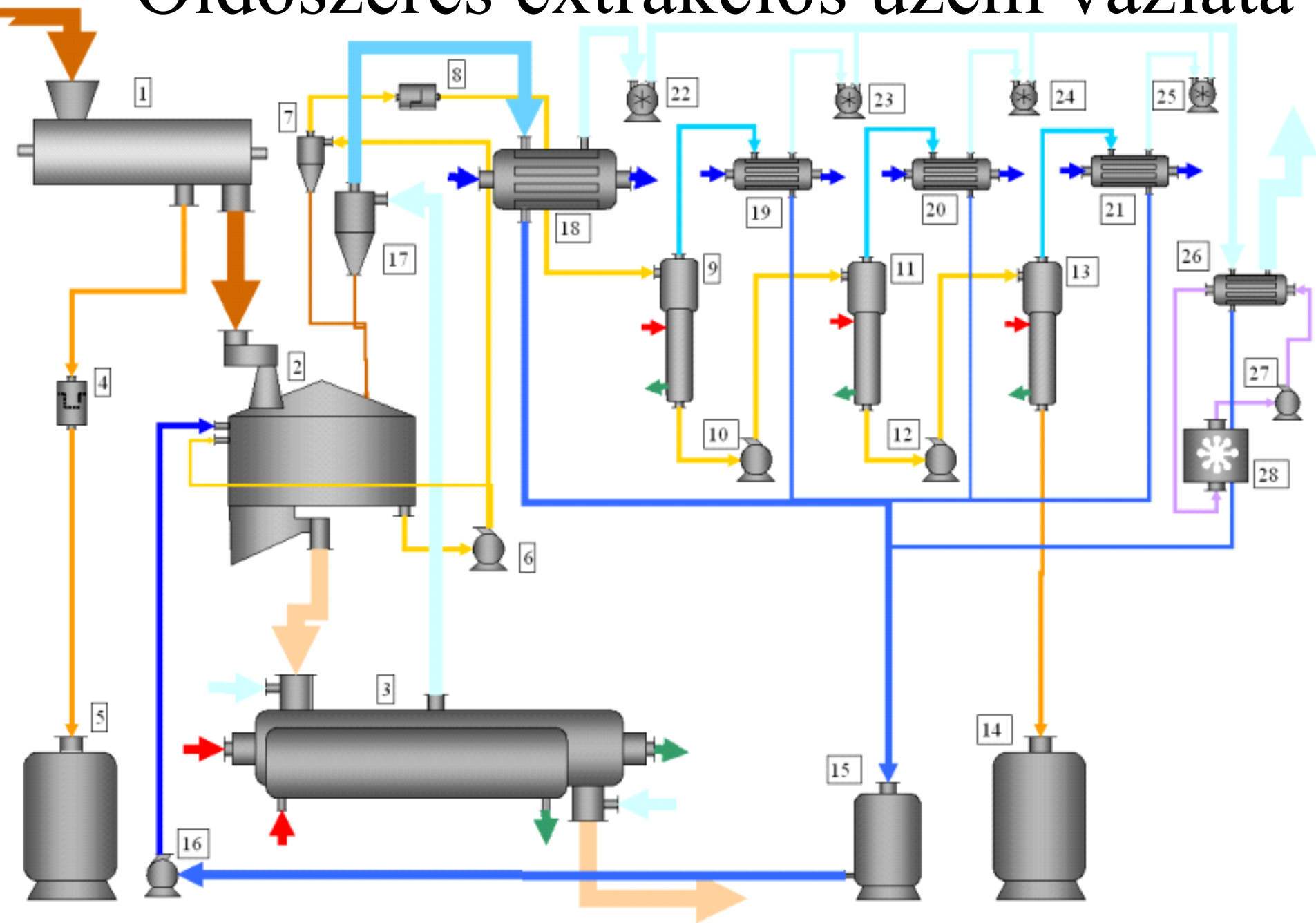
Szójabab (normál őrlés, sajtolás): 0,8 kg/t;

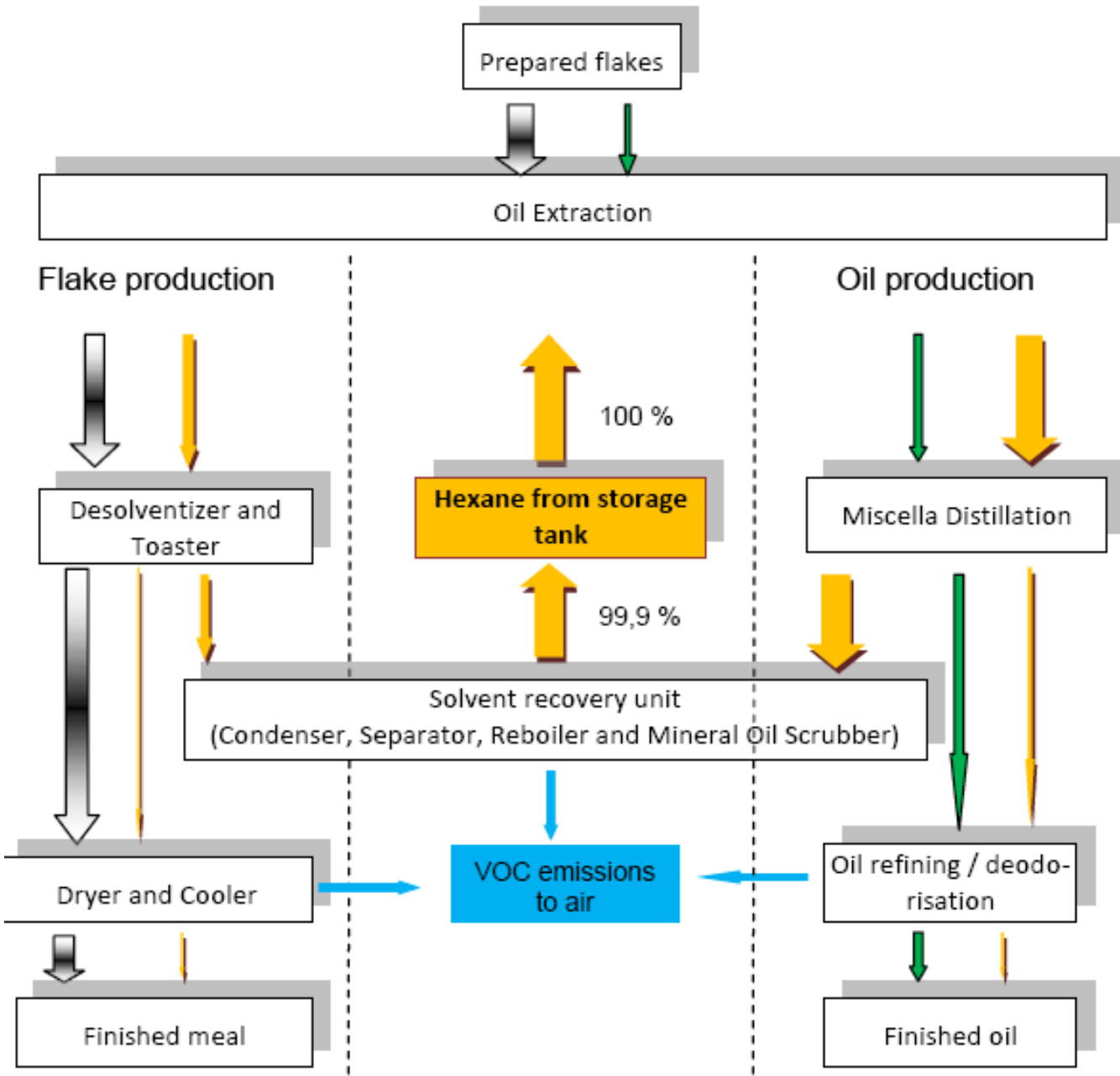
Szójabab (fehér pelyhes üledék): 1,2 kg/t;

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

⁽⁴⁾ A teljes 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.

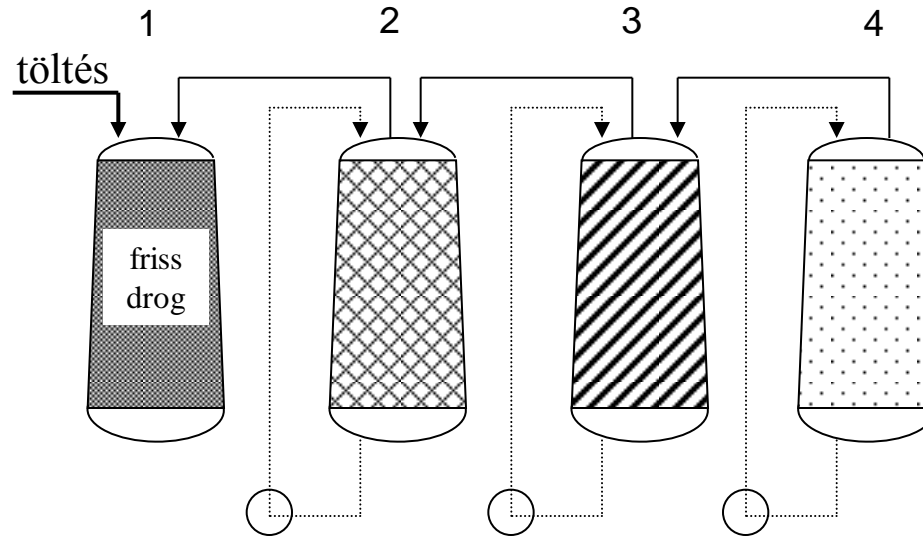
Oldószeres extrakciós üzem vázlatja



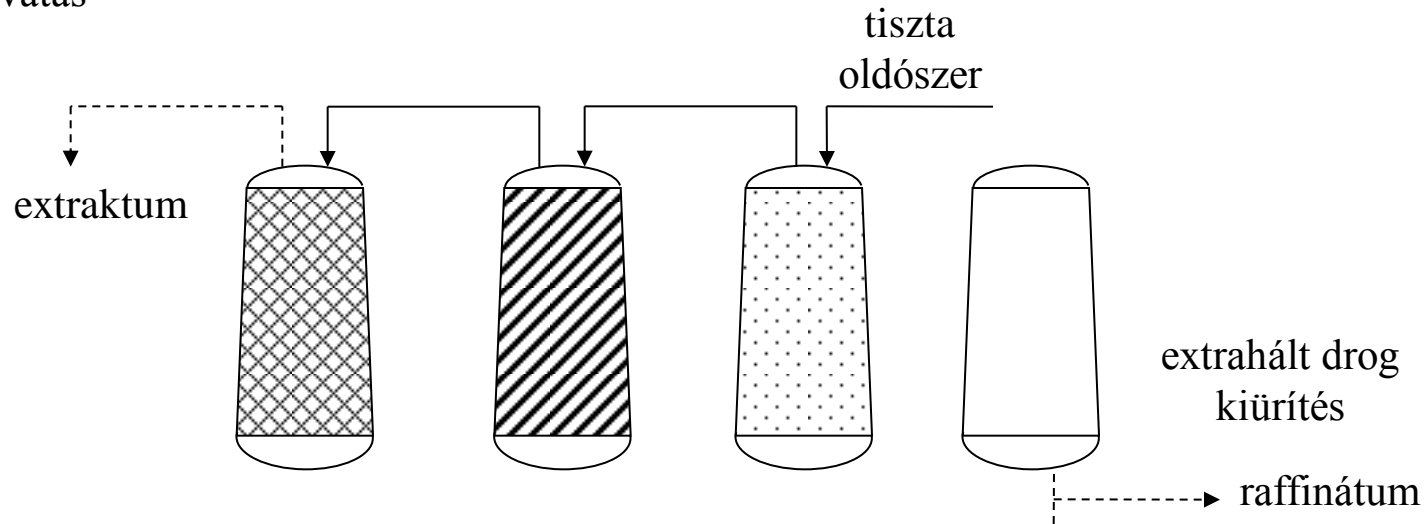


Szakaszos lémozgatású battéria üzemeltetése

1. leszivatás

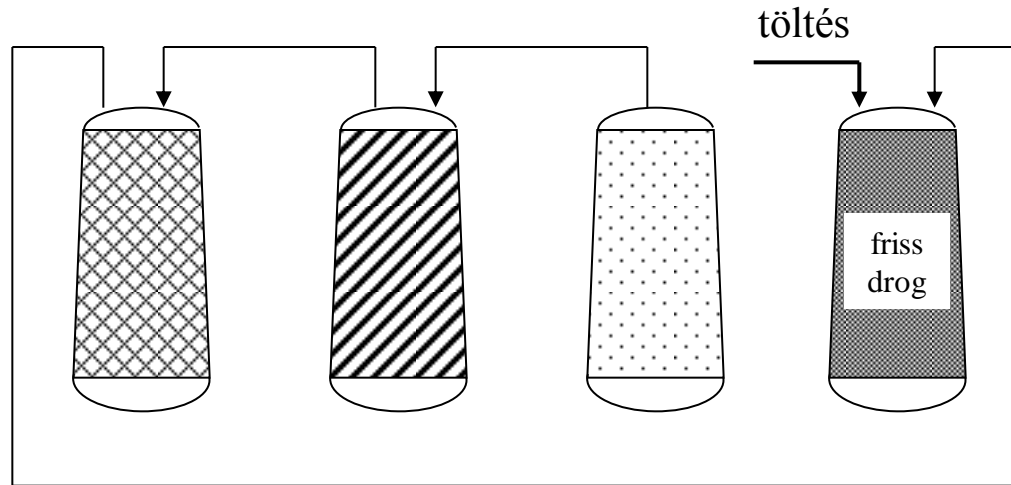


2. leszivatás

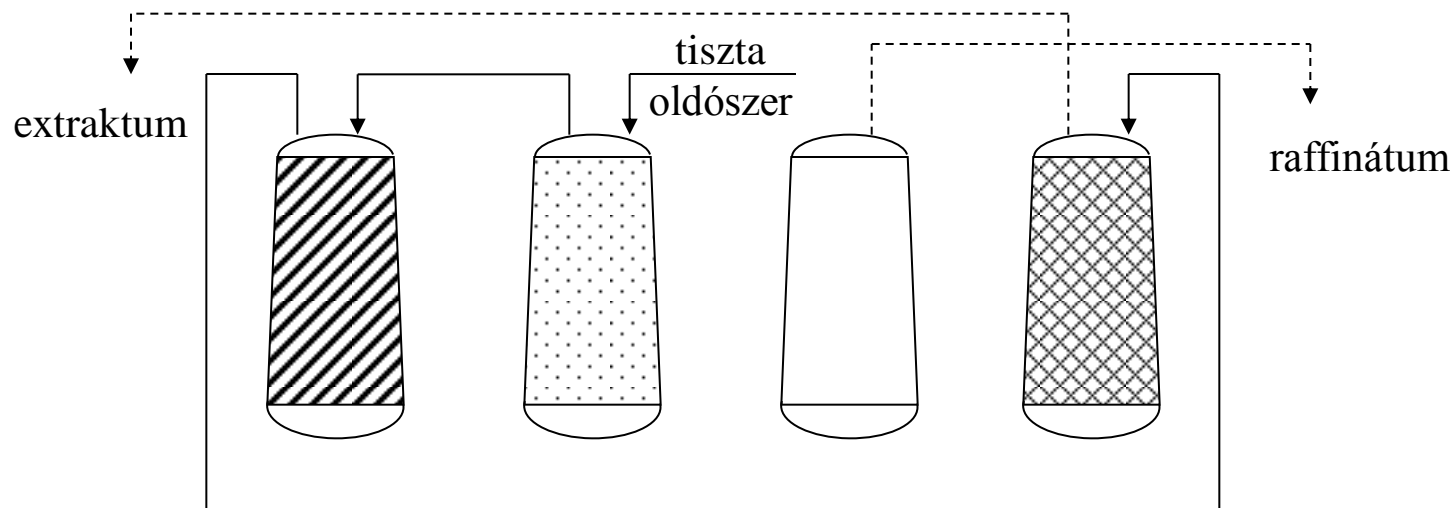


Szakaszos lémozgatású battéria üzemeltetése

3. leszivatás



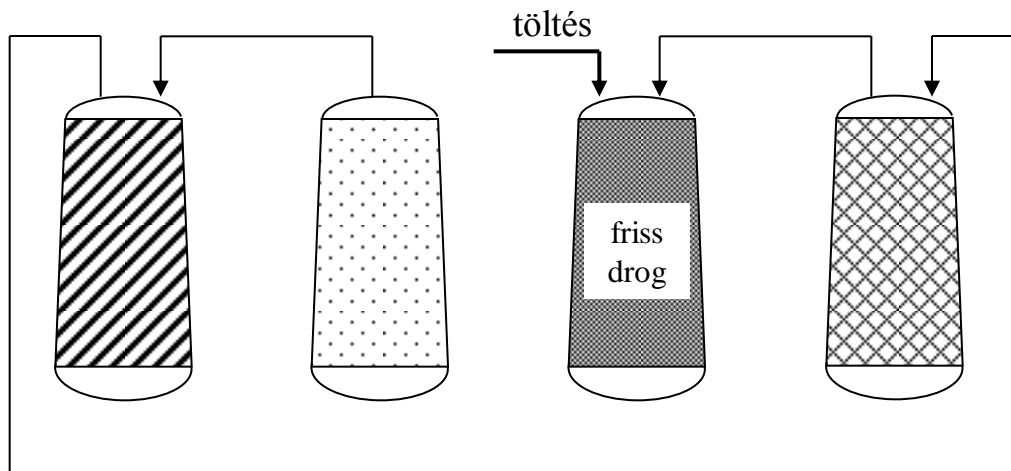
4. leszivatás



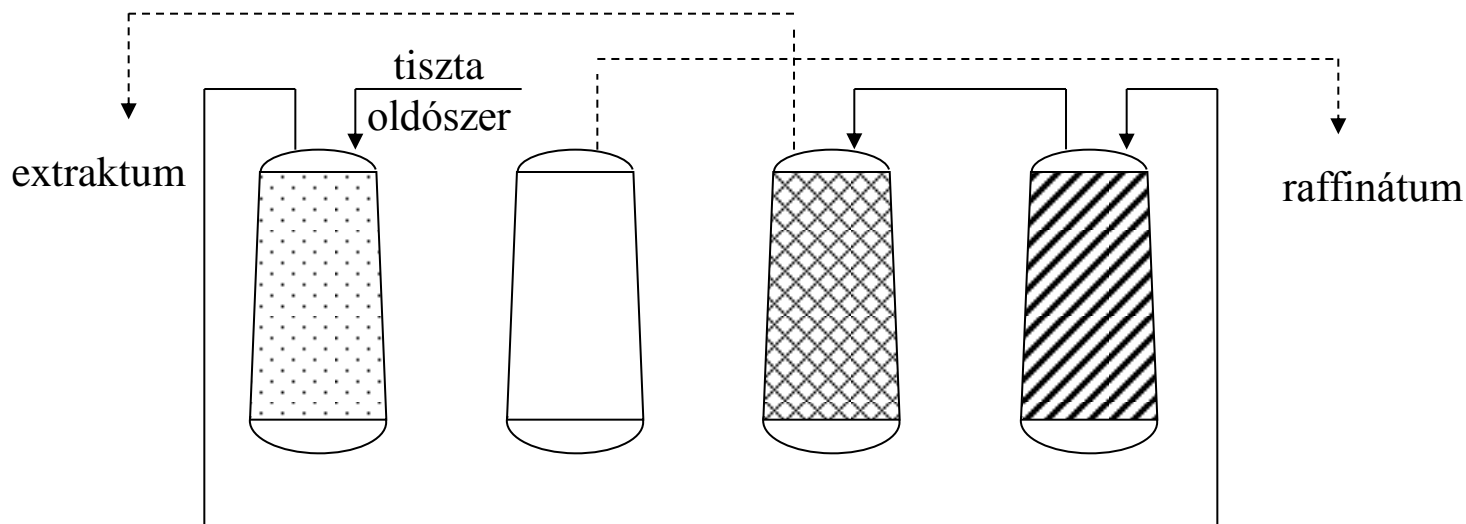
Szakaszos lémozgatású battéria

5. leszivatás

üzemeltetése

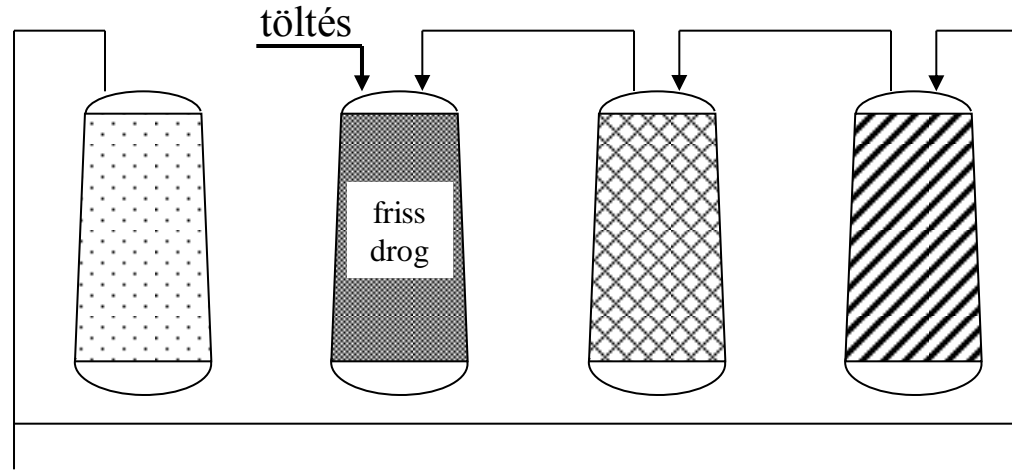


6. leszivatás

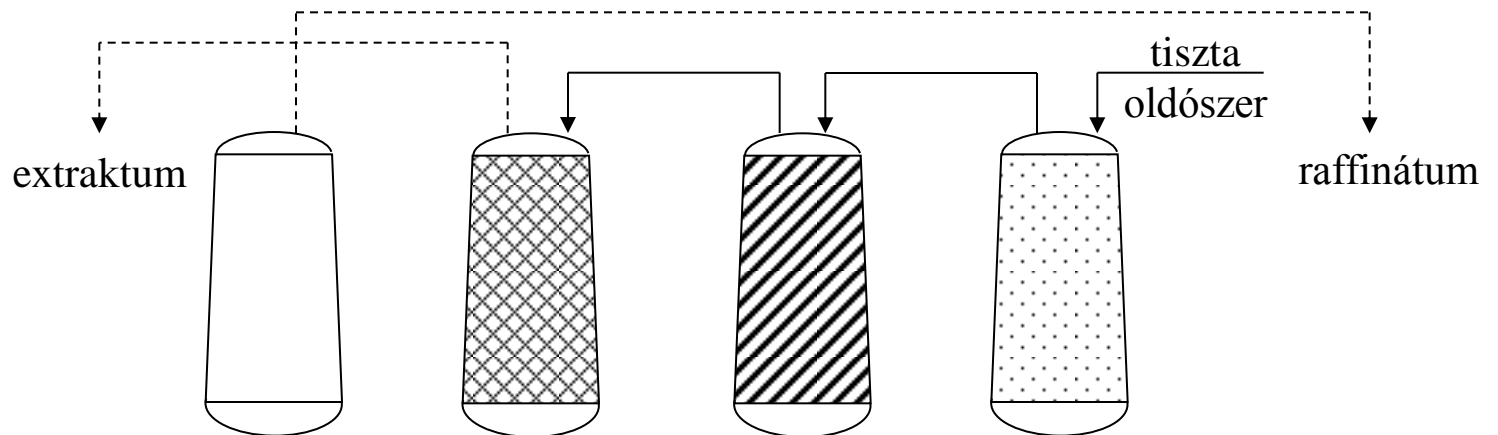


Szakaszos lémozgatású battéria üzemeltetése

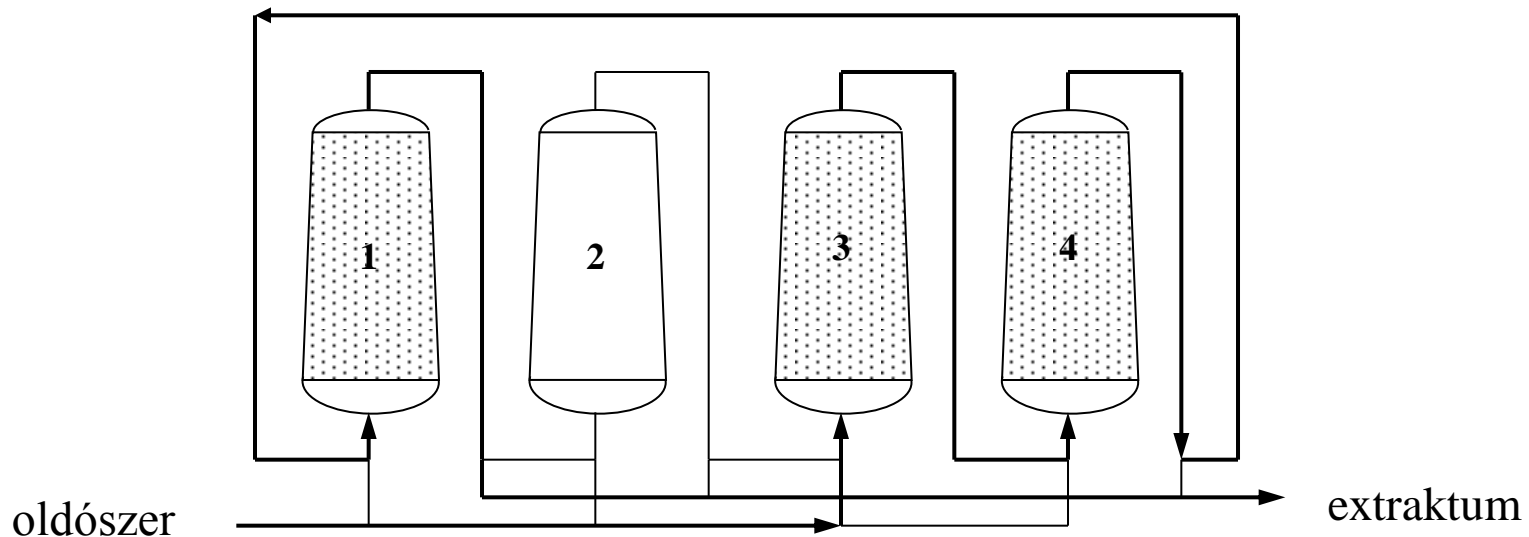
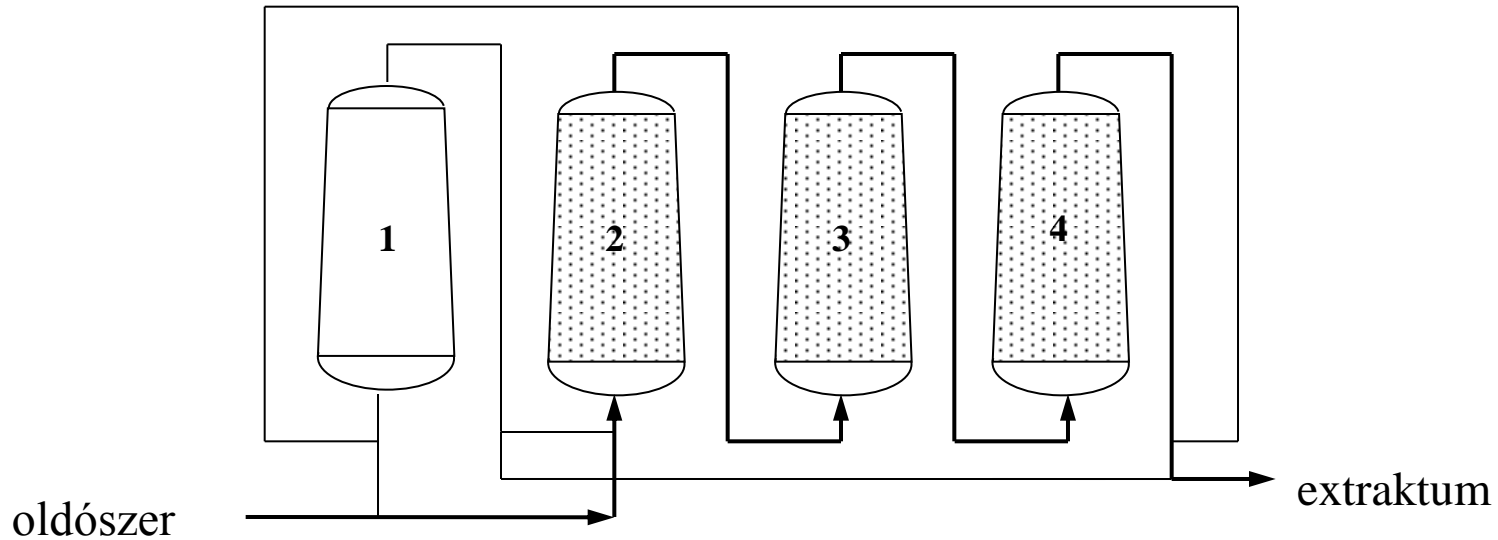
7. leszivatás



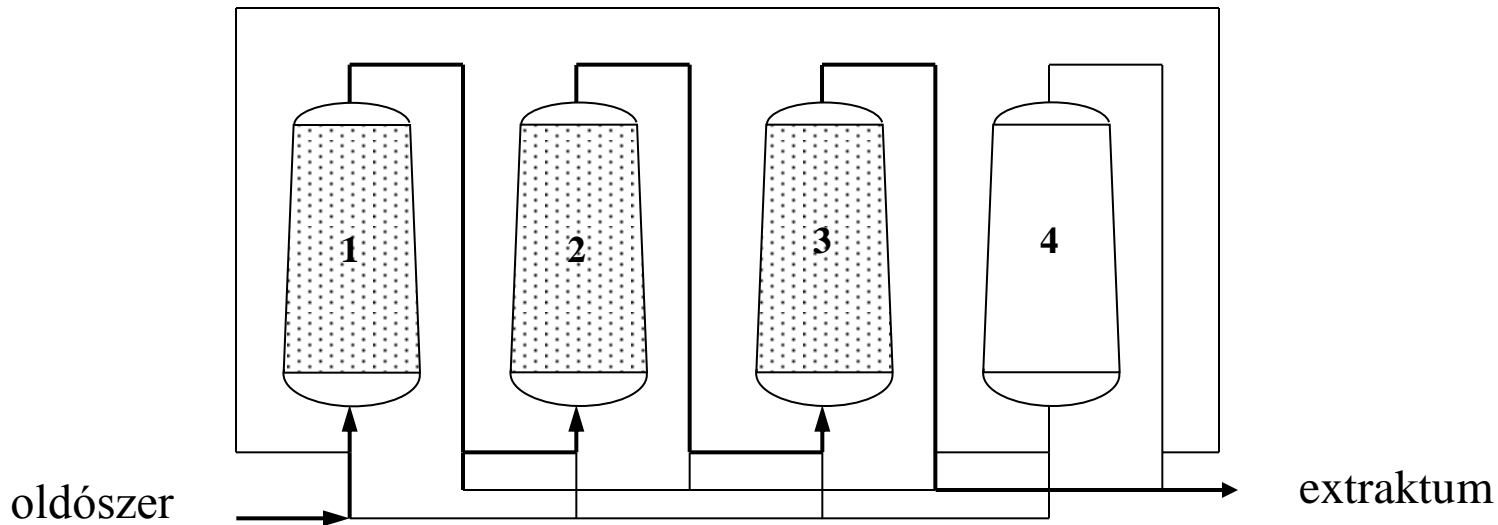
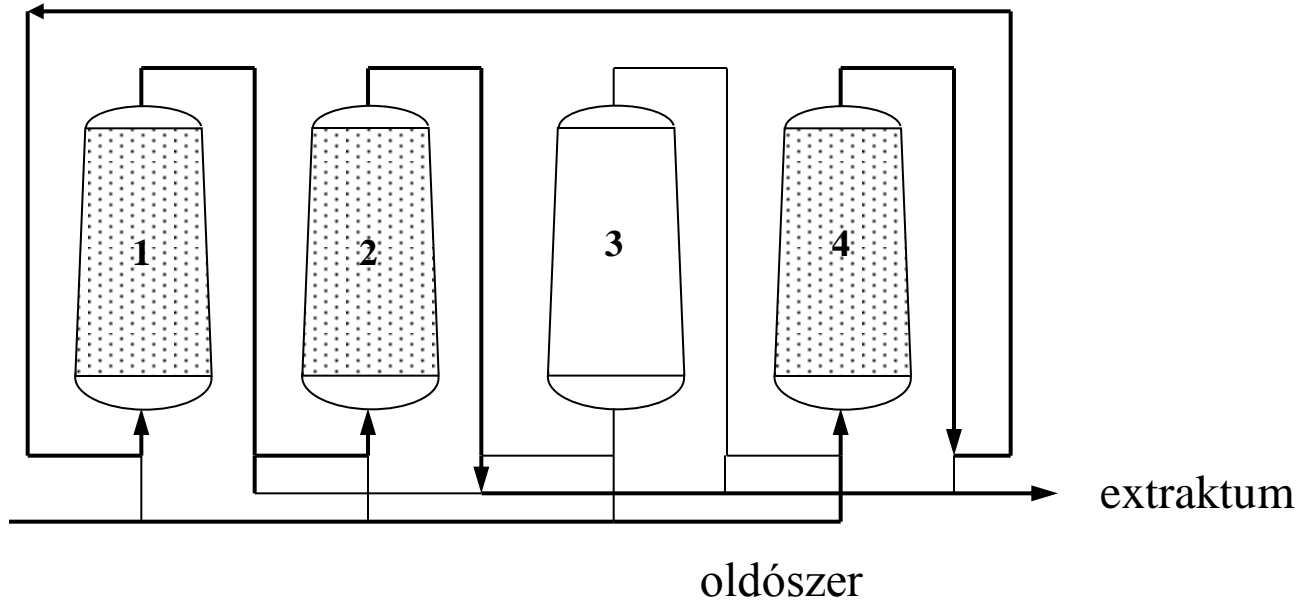
8. leszivatás



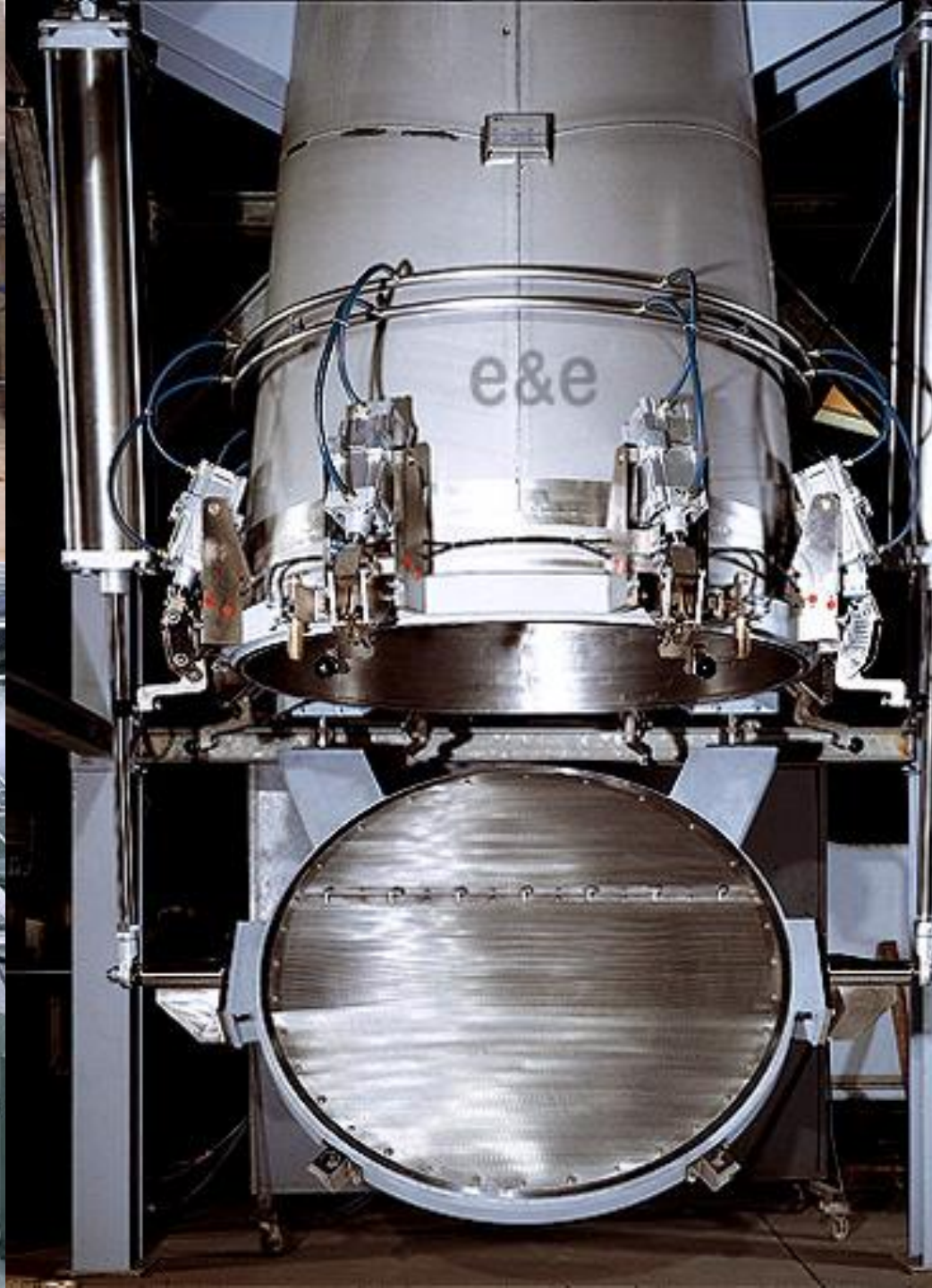
Folyamatos lémozgatású ellenáramú battéria üzemeltetése



Folyamatos lémozgatású ellenáramú battéria üzemeltetése

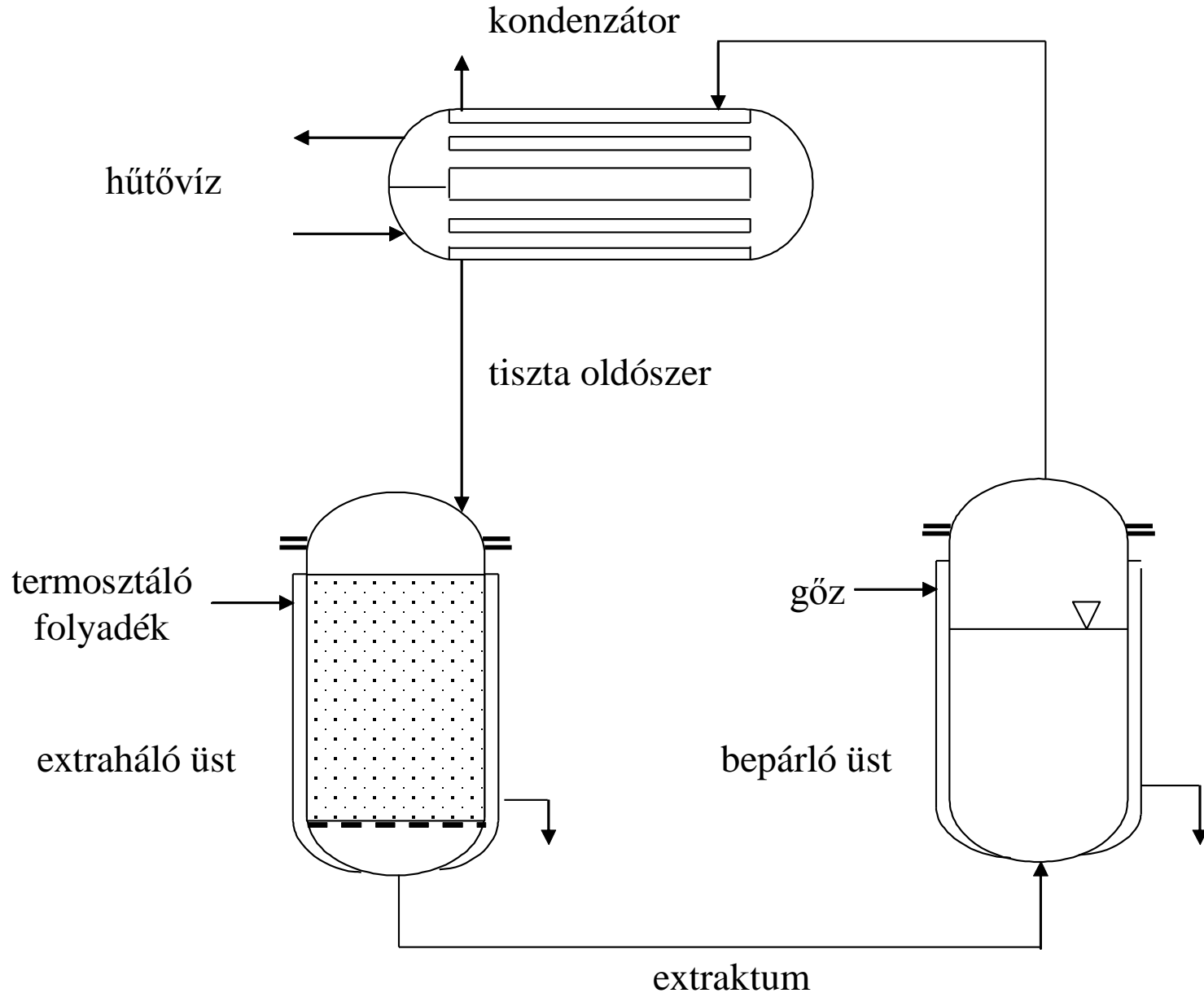






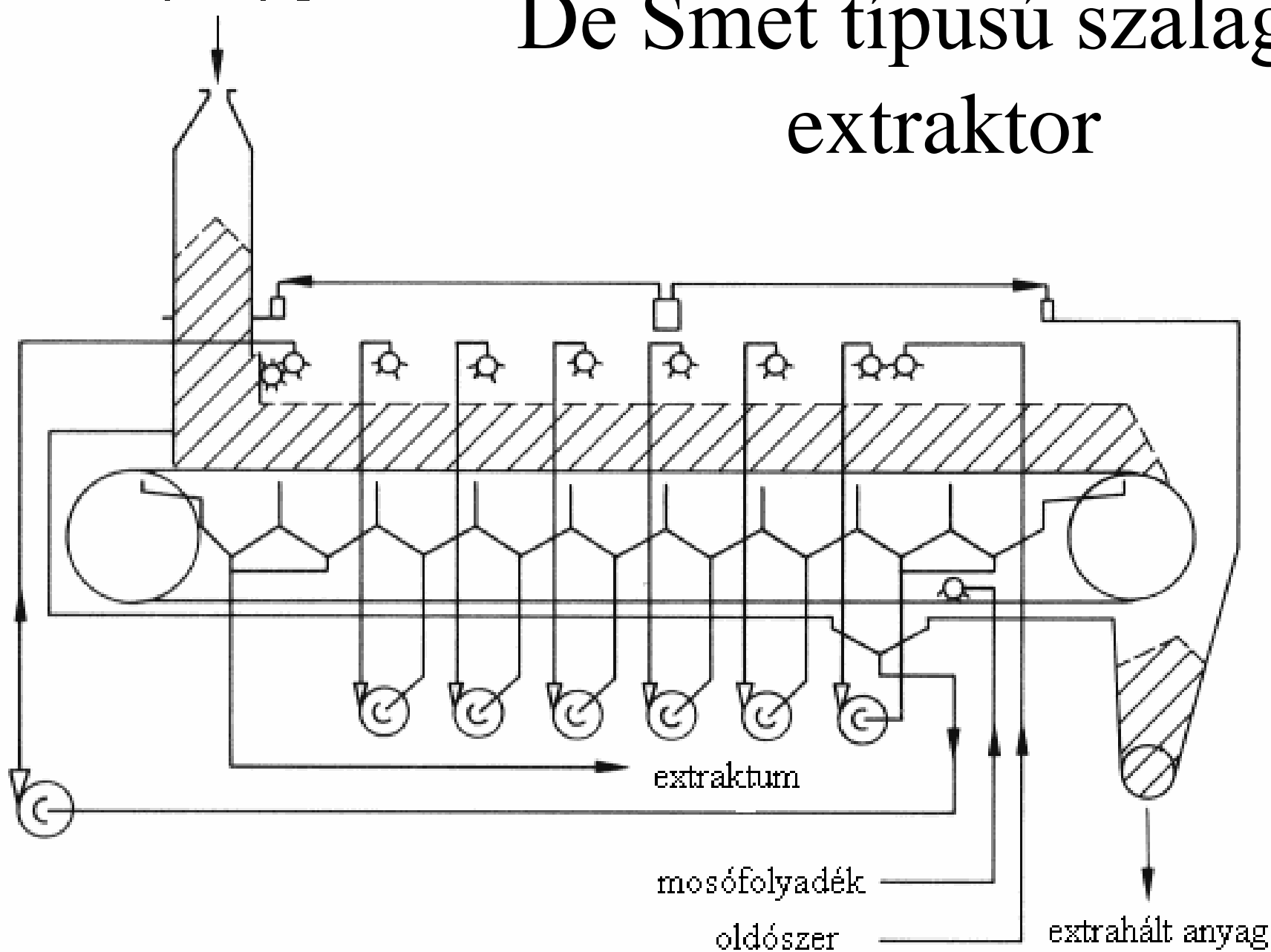


A Soxhlet-extrakció folyamatvázlata

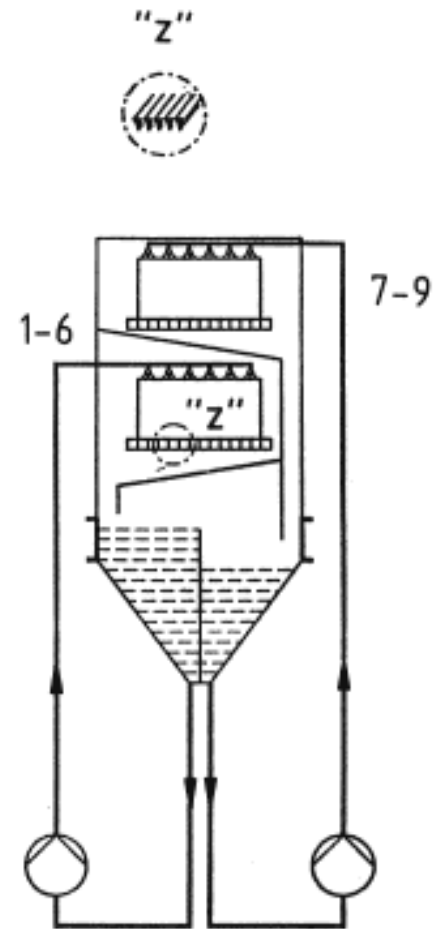
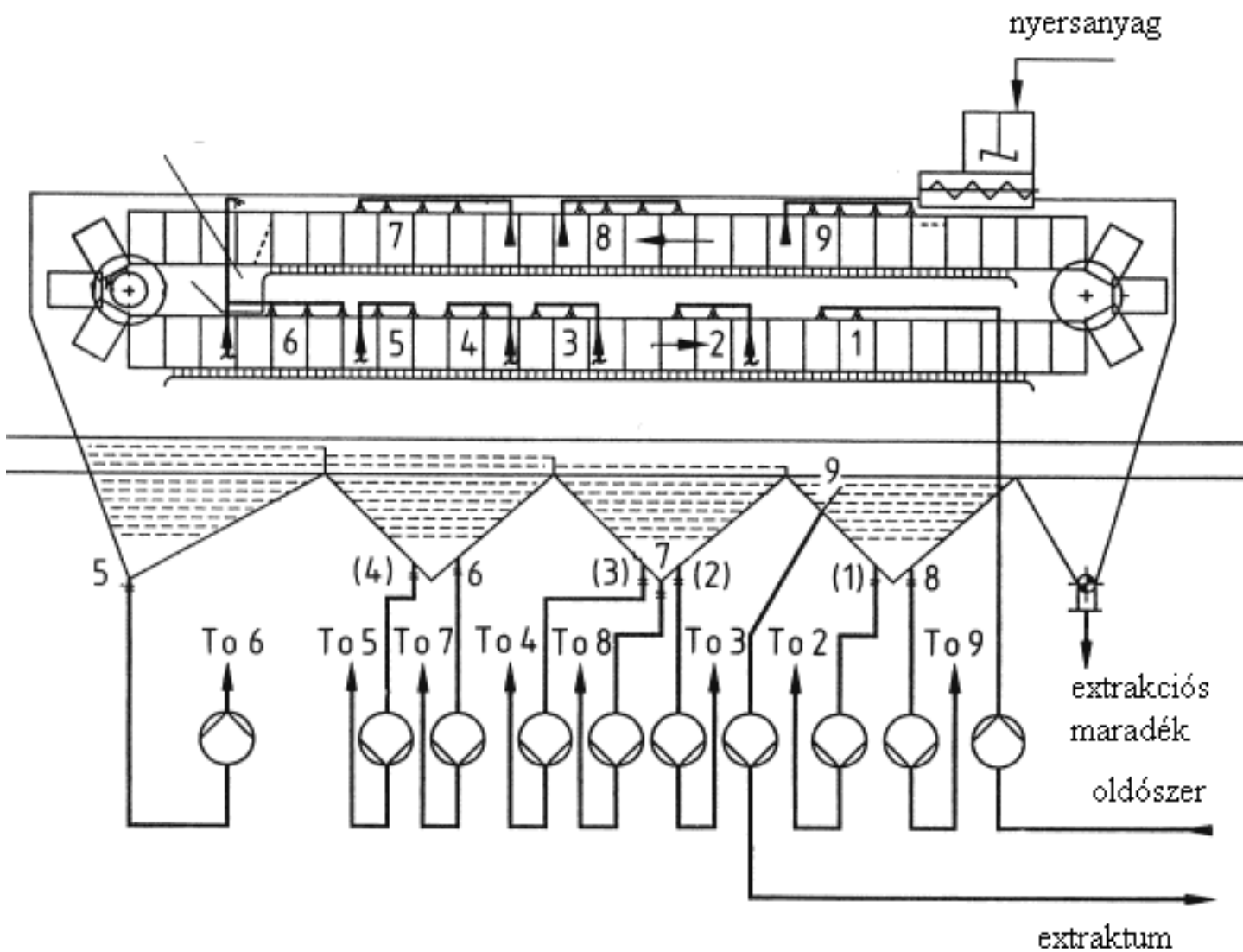


De Smet típusú szalagos extraktor

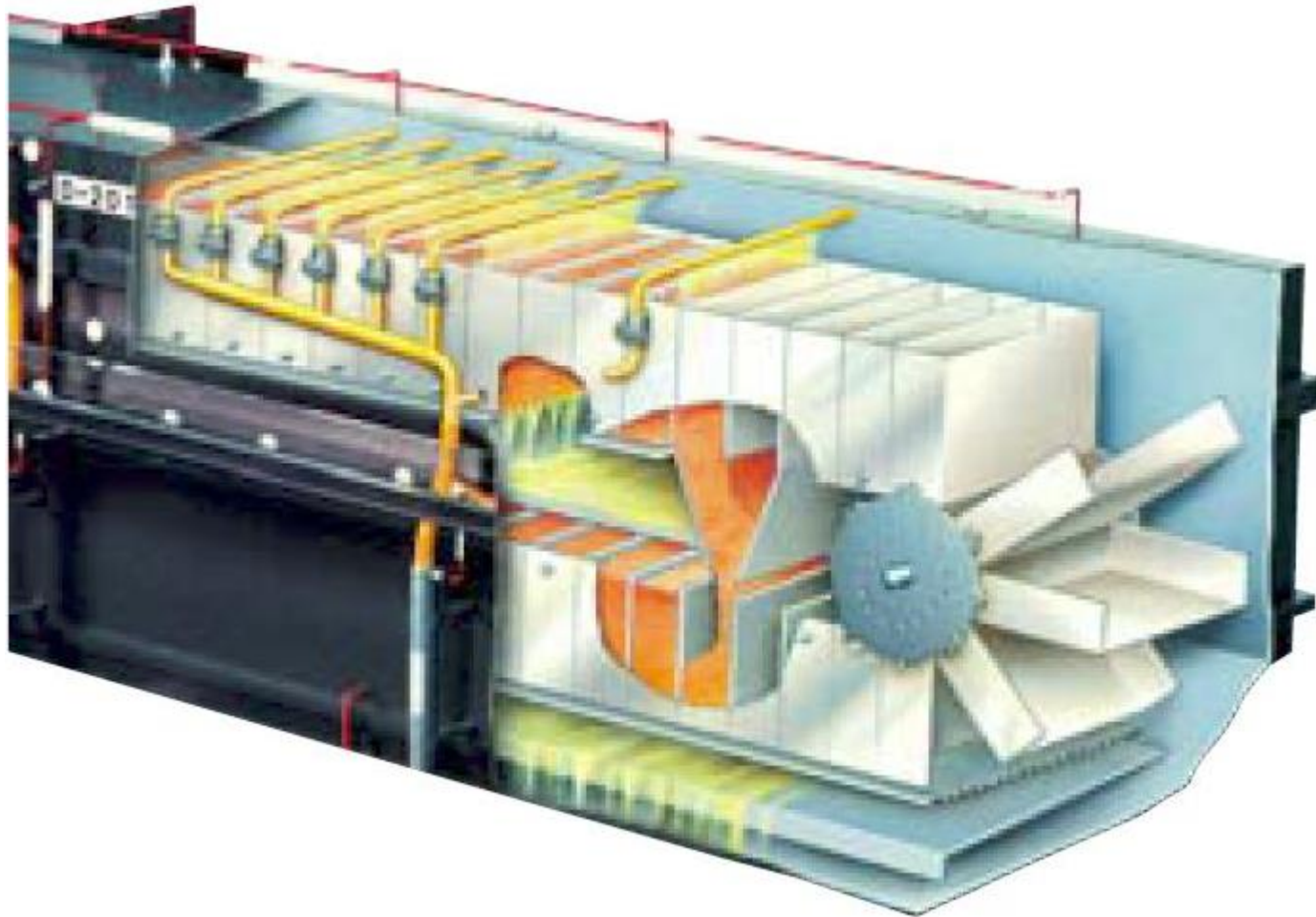
nyersanyag



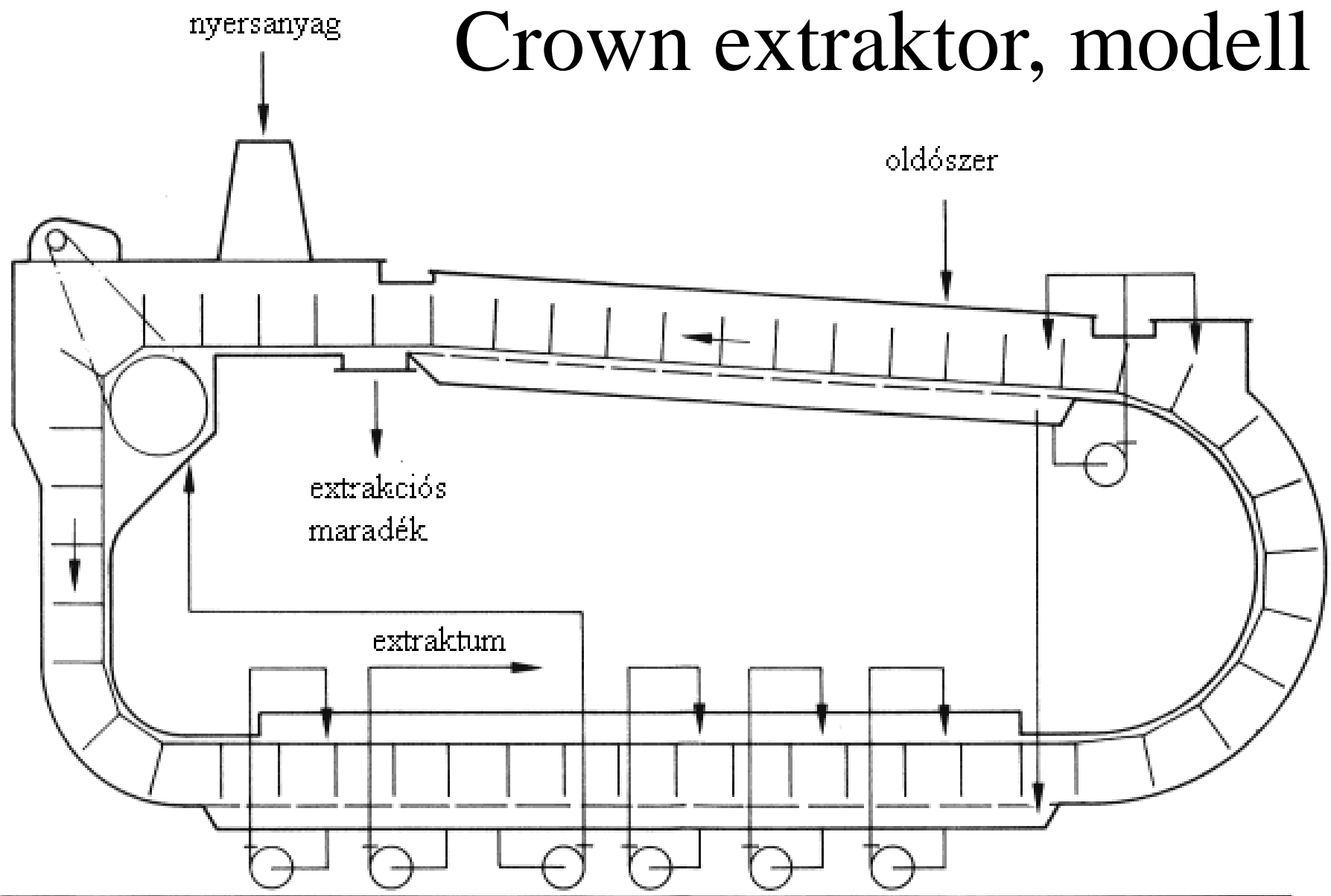
Lurgi extraktor



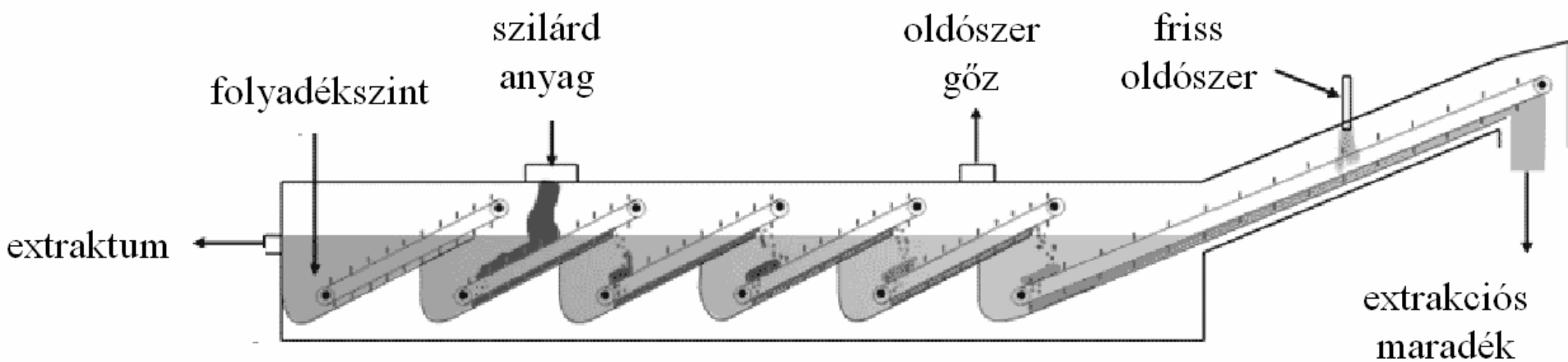
Lurgi ekstraktor



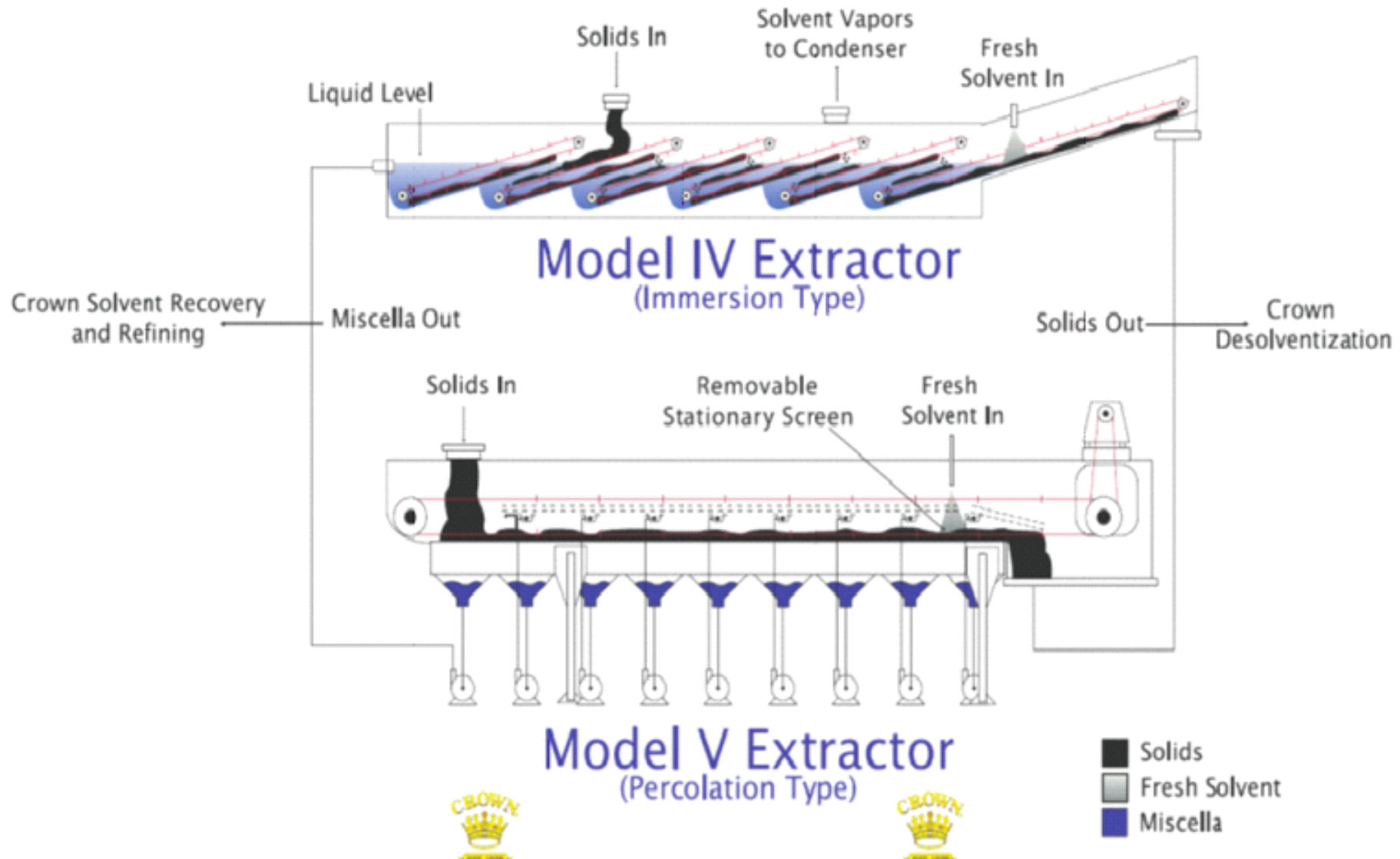
Crown extraktor, modell II



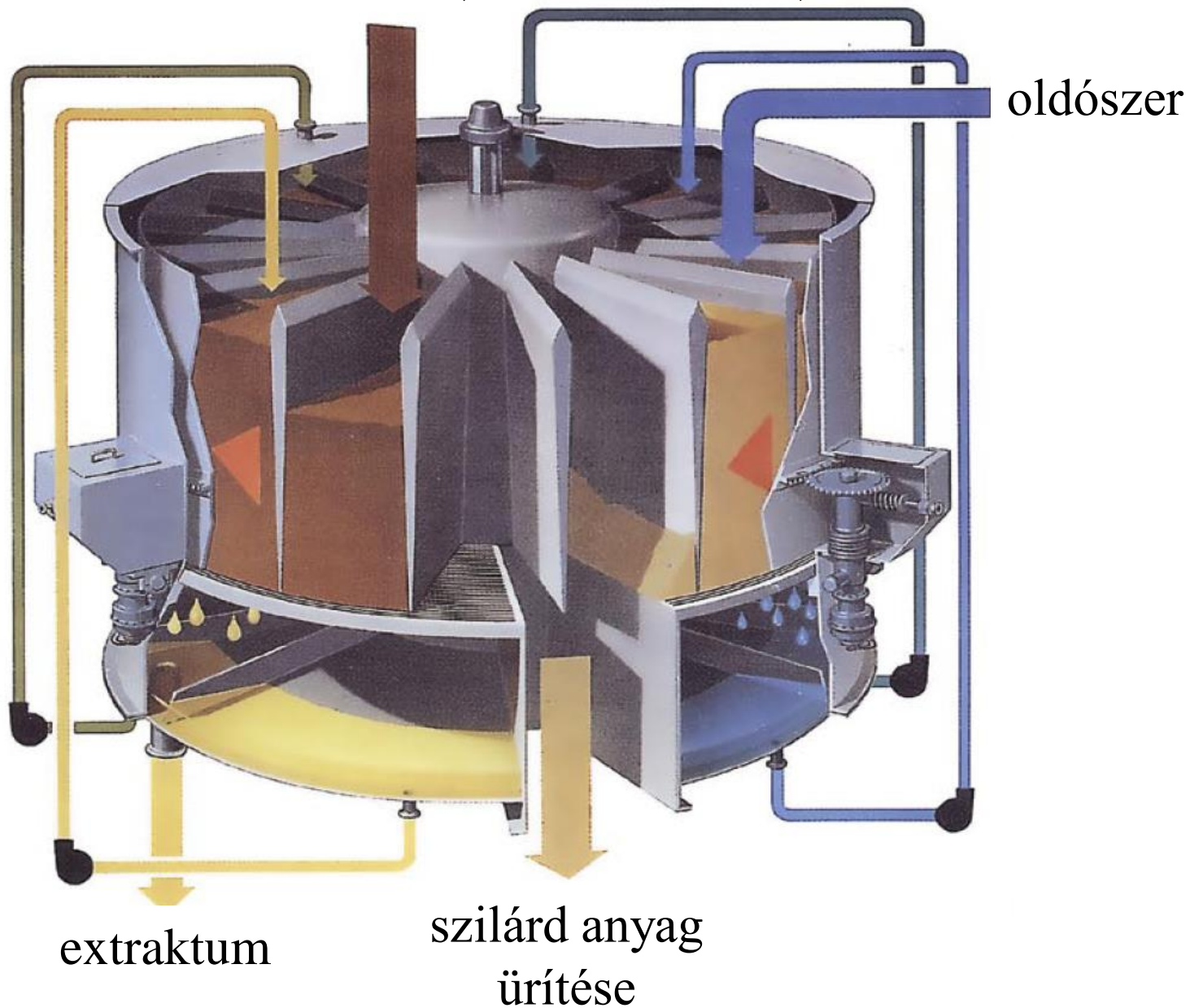
Crown extractor, model IV



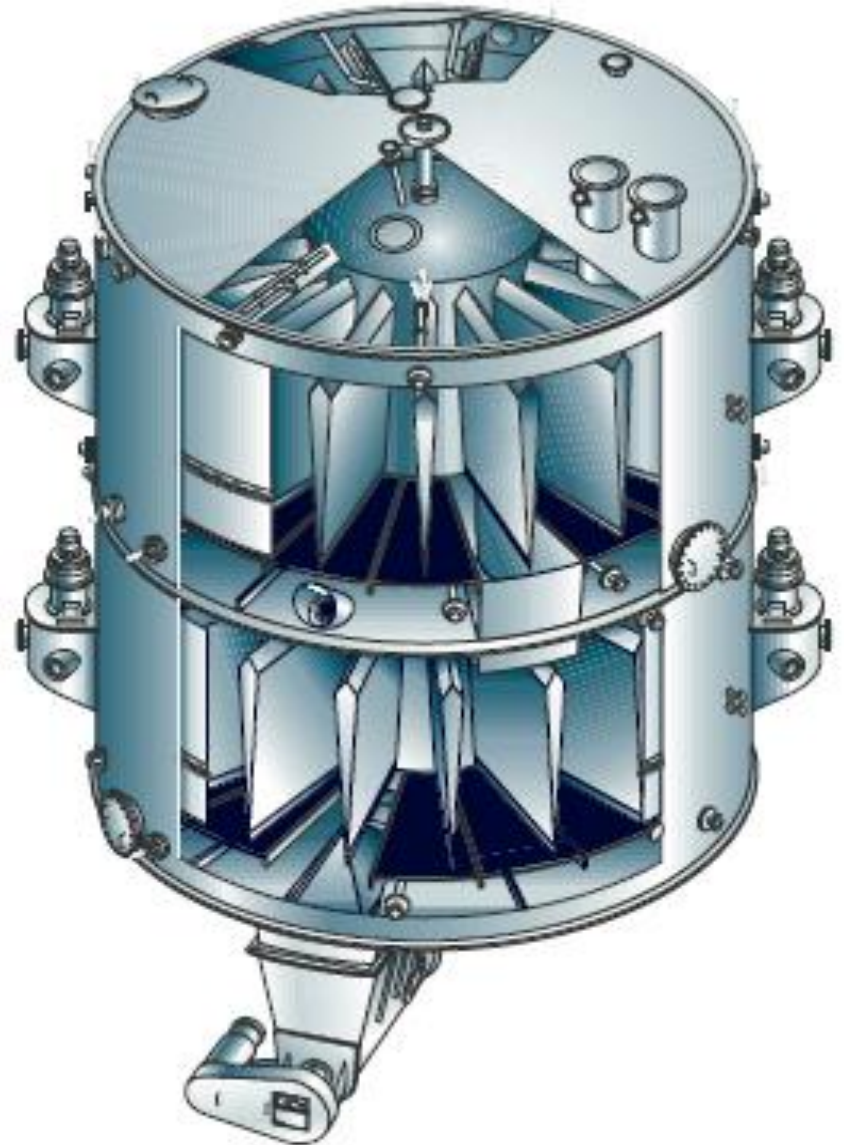
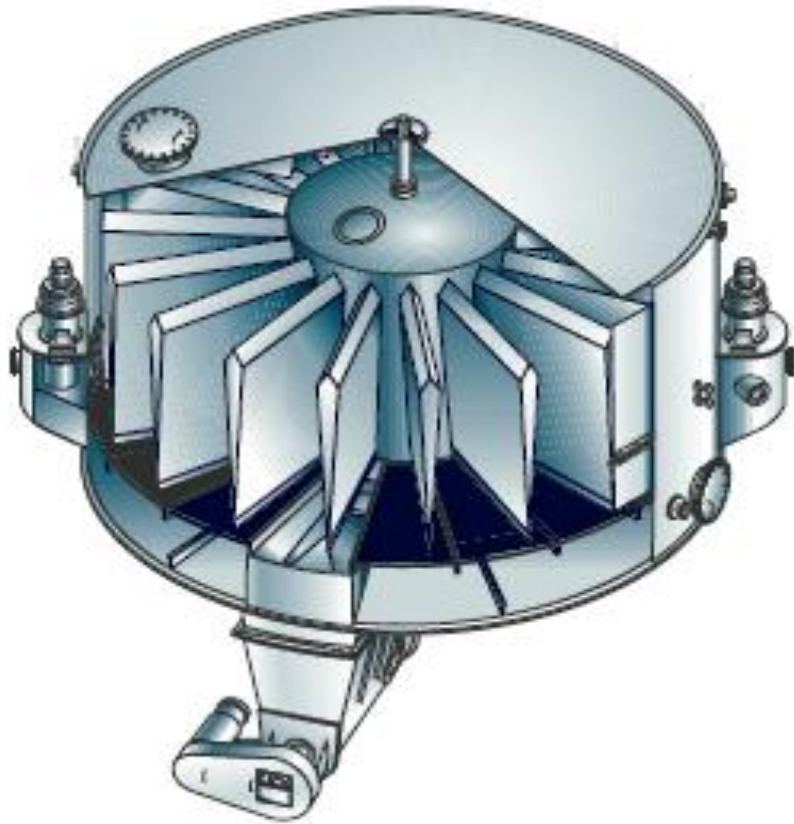
CROWN MODEL IV AND MODEL V EXTRACTORS



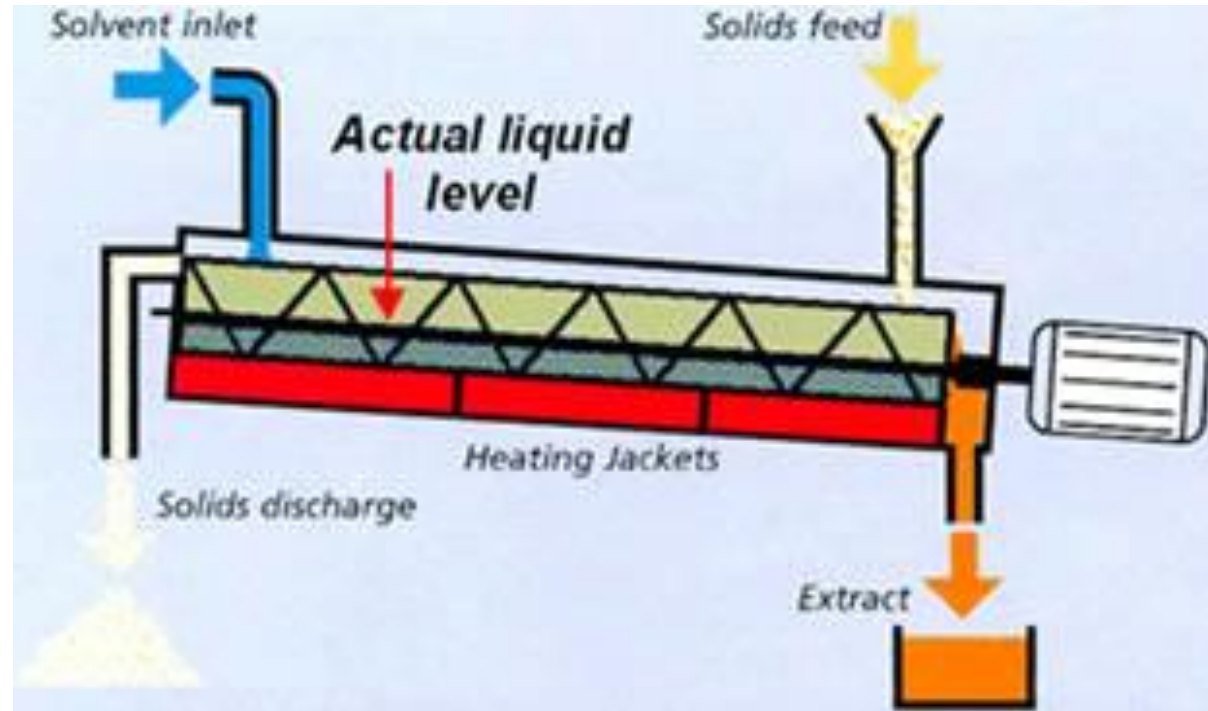
Karusszel- (Rotocel-) extraktor



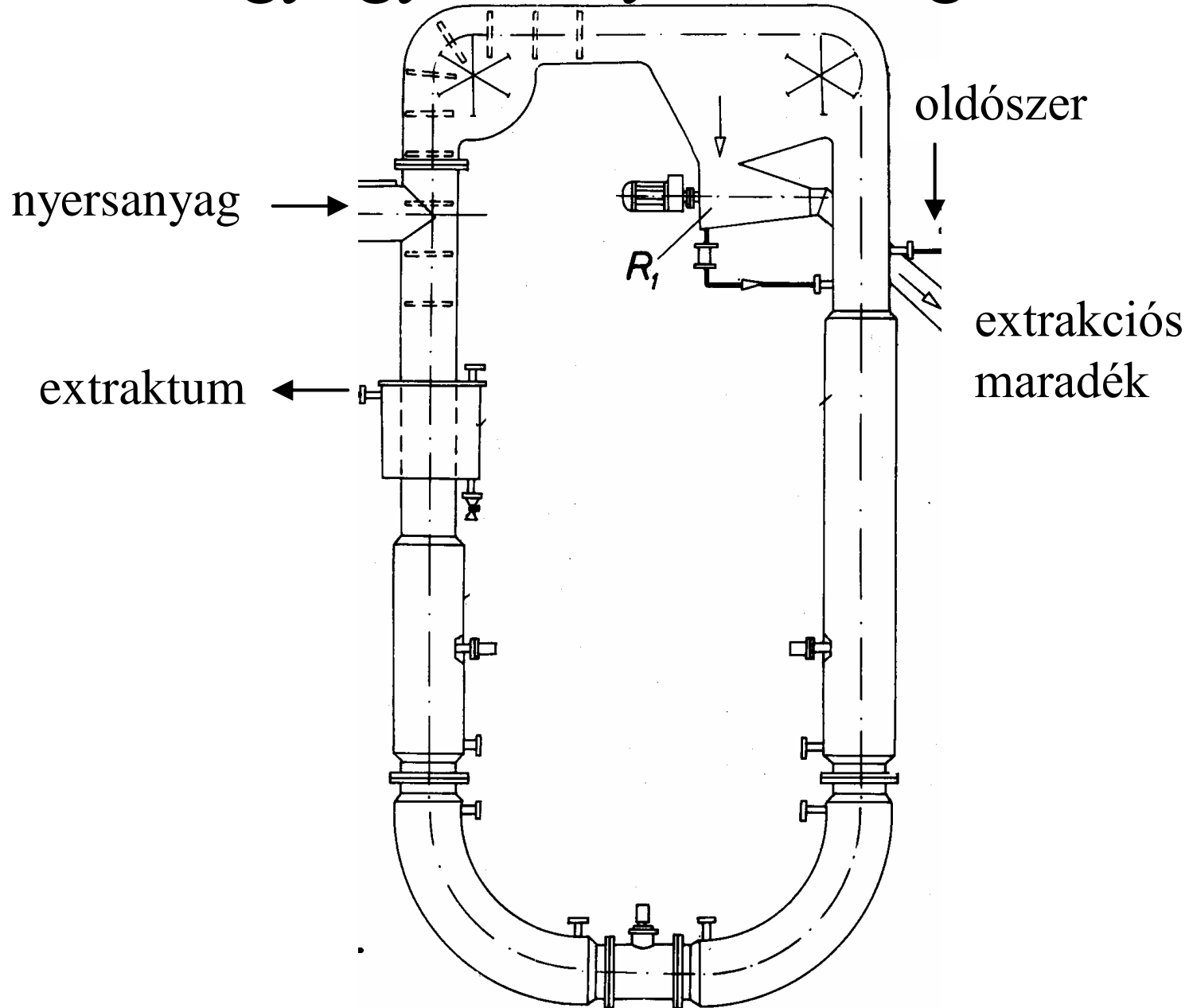
Karusszel- (Rotocel-) extraktor

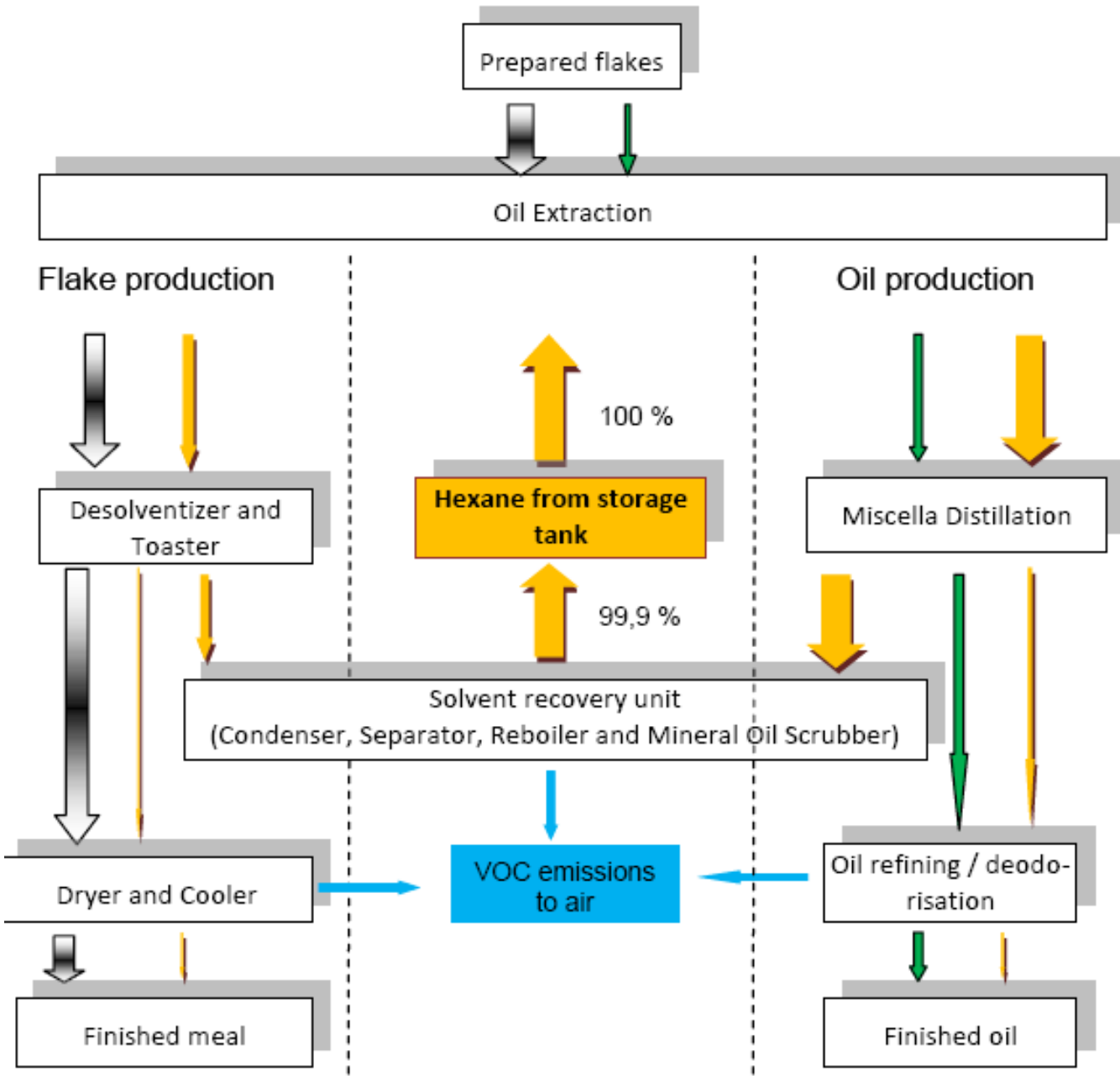


CONTEX-extraktor



U-extraktor gyógynövények feldolgozására

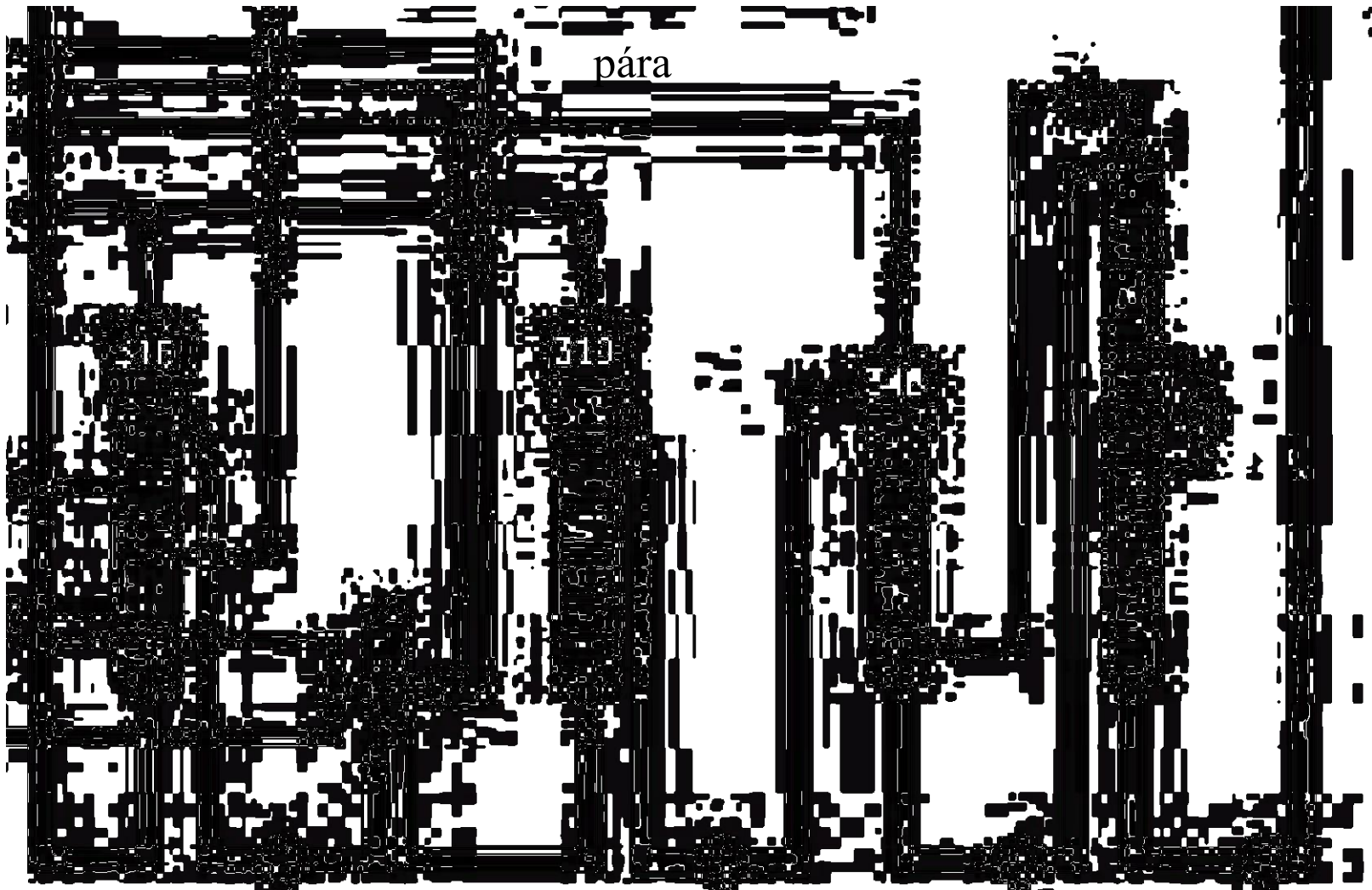




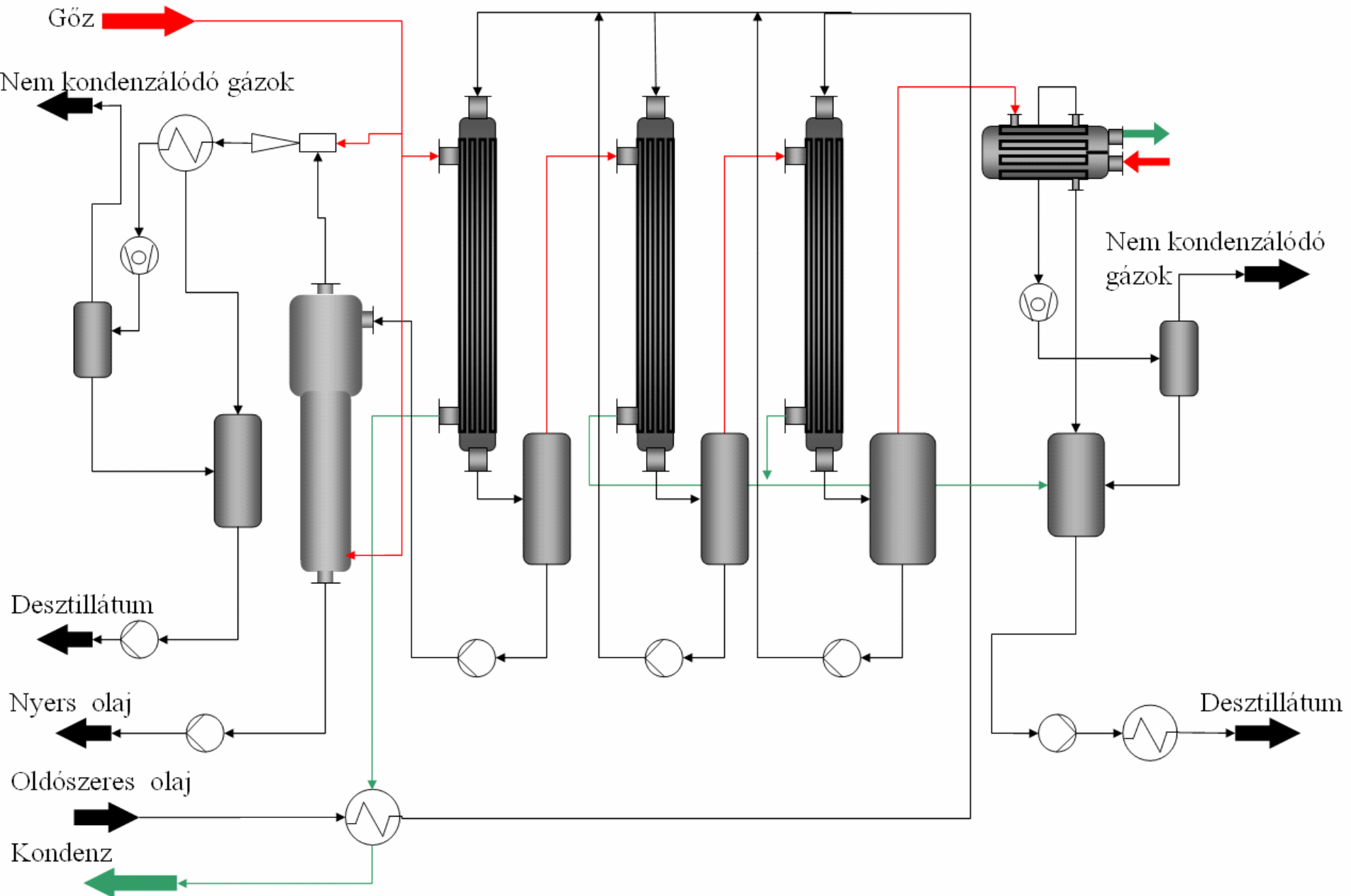
Az oldószer visszanyerése mizcellából

mizcella

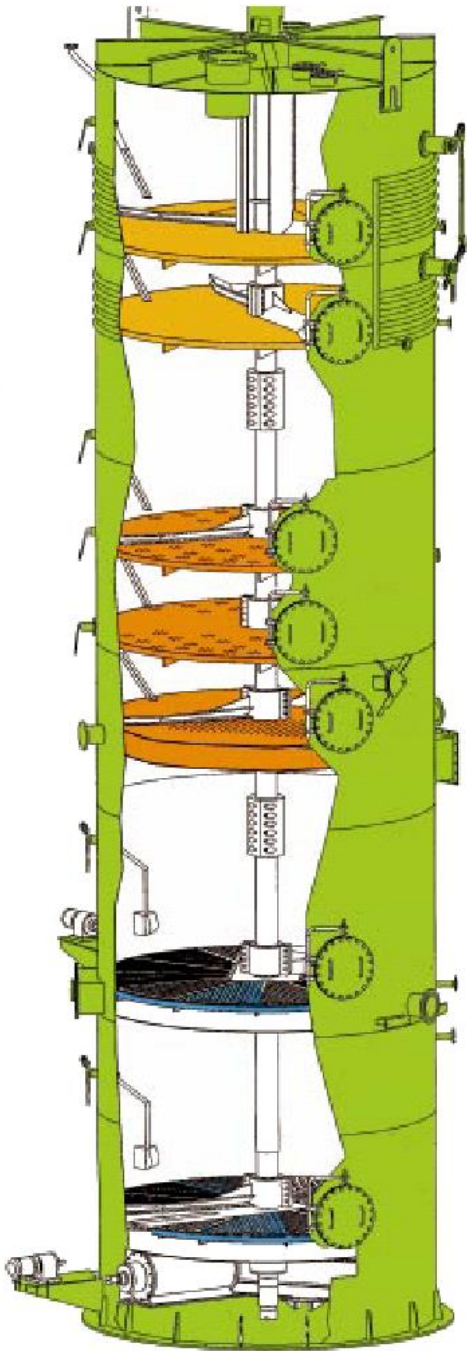
nyersolaj



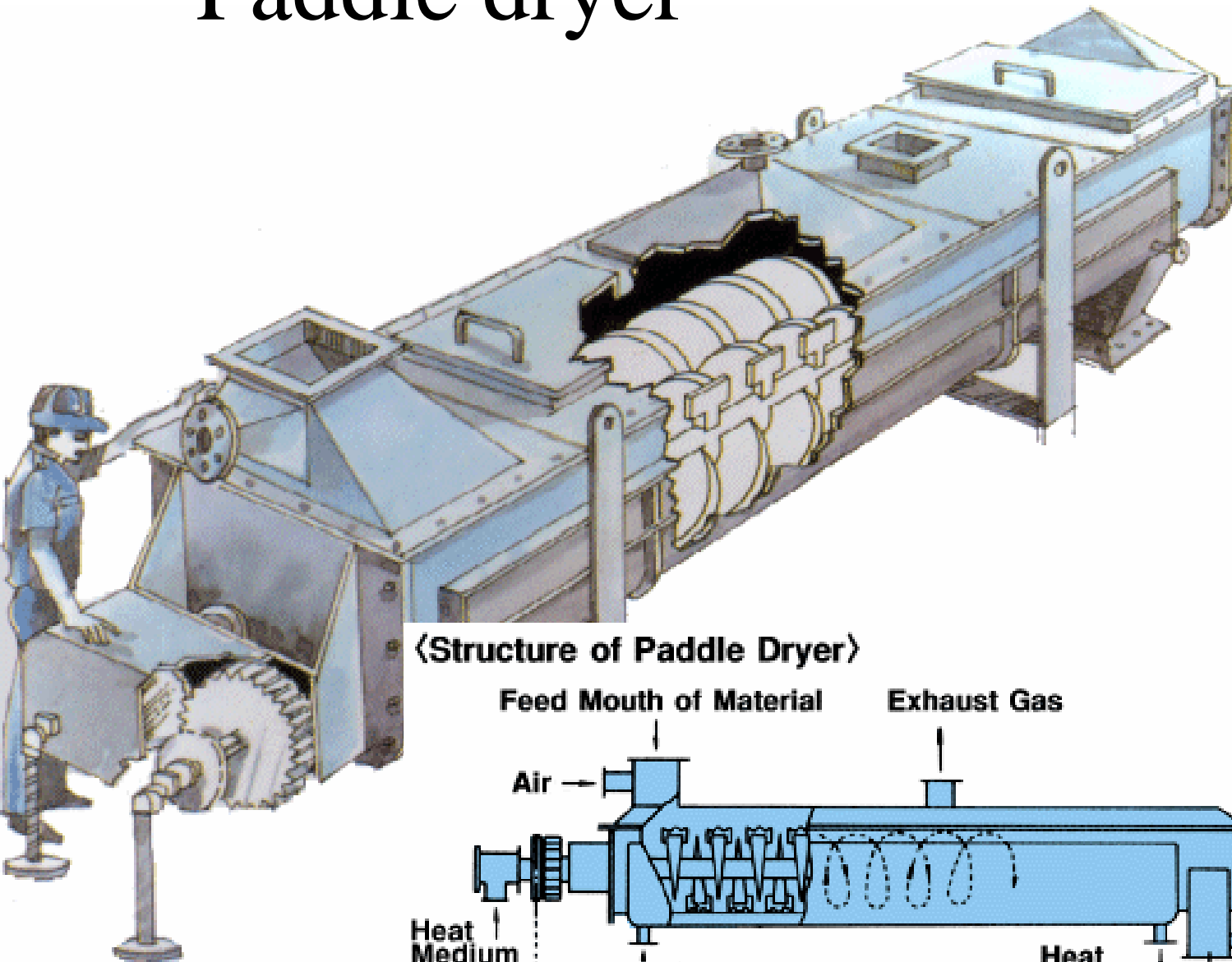
Három-tesztéses esőfilmes bepárló rendszer



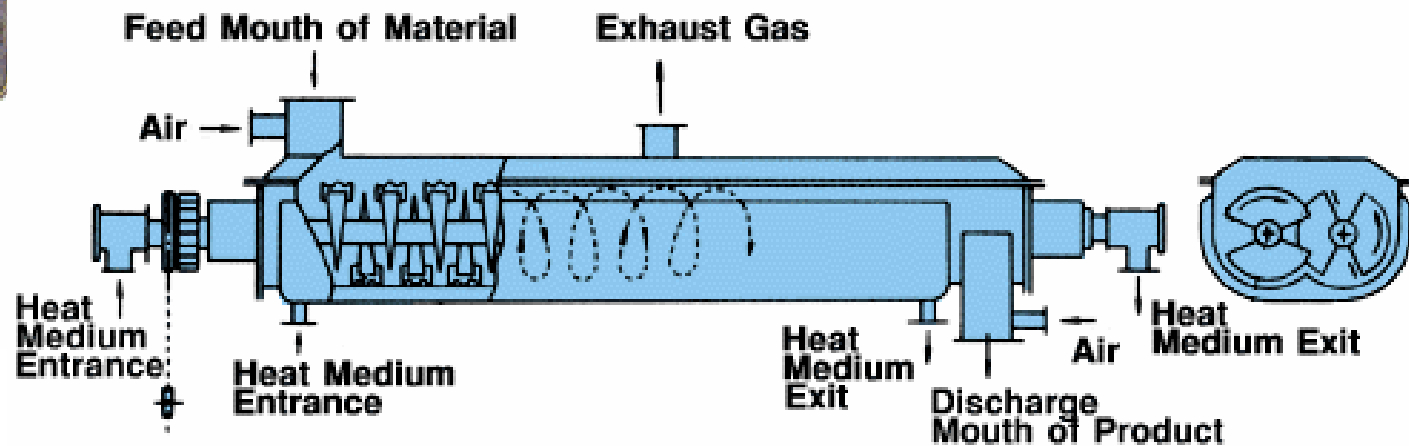
Krupp-tosztter



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

Cséfalvay Edit – Deák András – Farkas Tivadar – Hanák László – Mika László Tamás – Mizsey Péter – Sawinsky János – Simándi Béla – Szánya Tibor – Székely Edit – Vágó Emese: Vegyipari műveletek II., Anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok, Typotex Kiadó, 2012 ISBN-13 978-963-2794-87-7

1.4 fejezet

Köszönöm a figyelmüket!