BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

A Szuperkritikus Extrakció Modellezése

Tézisfüzet

Szerző: Nagy Bence
Témavezető: Dr. Simándi Béla

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

2010.

1. Bevezetés

A szuperkritikus fluidum extrakcióval különböző növényekből értékes anyagokat vonhatunk ki szuperkritikus állapotban lévő szén-dioxiddal. Ez a technológia számos előnnyel rendelkezik a hagyományos oldószeres extrakcióval szemben, hiszen a szén-dioxid nem tűzveszélyes és nem korrozív, ezenkívül a technológia viszonylag alacsony hőmérsékleten megvalósítható így nem károsítjuk az értékes komponenseket.

Ahhoz, hogy tervezni tudjuk az extrakciós műveletet, bizonyos minta jellemzők (nedvességtartalom, olajtartalom, szemcseméret, sűrűség), töltet jellemzők (fajlagos hézagtérfogat, fajlagos felület, töltettérfogat) és üzemeltetési paraméterek (tartózkodási idő, nyomás, hőmérséklet, oldószer áram) ismerete elengedhetetlen. Ezen paraméterek optimális értékének meghatározásához szükséges a művelet modellezése.

Munkám célja a szuperkritikus extrakció modellezésére egy gyakorlatban jól alkalmazható módszer kidolgozása volt, amely a vizsgált anyag minőségétől, és az extrakciós körülményektől függetlenül egyaránt használható az extrakciós hozamgörbék és az extraktorban kialakuló maradék koncentráció profilok leírására. Az extrakció matematikai leírásához szükséges paraméterek közül minél többet kívántam függetlenül meghatározni egyszerű kísérletekkel, vagy empirikus egyenletekből, ezzel minimalizálva az illesztendő paraméterek számát.

2. Irodalmi háttér

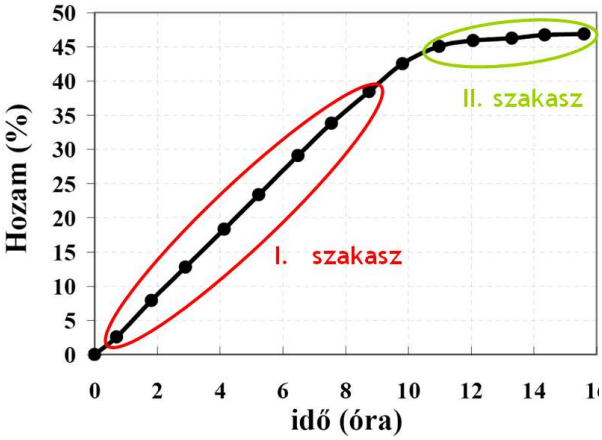
A szuperkritikus fluidum extrakció (SFE) során szilárd vagy folyékony halmazállapotú anyagokból szuperkritikus állapotú, vagy más néven fluid oldószerrel vonják ki az oldható komponenseket. A nyomás és a hőmérséklet változtatásával az extrahálószer oldóképessége egyenletesen és széles tartományban változtatható, így nem csak szelektív kioldás, de szelektív szeparáció is megvalósítható. A kioldott anyagot általában nyomáscsökkentéssel, vagy valamilyen más módszerrel (abszorpció, adszorpció) választják el az oldószertől a művelet végén, ezért a hagyományos extrakciós eljárásoktól eltérően a termék mentes az egészségre káros szerves oldószerektől, így értékesebb. Az extrakció és a szétválasztás során az inert atmoszféra védelmet nyújt az oxidációs károsodás ellen.

Bár a szuperkritikus technológia üzemeltetési költsége alacsony, az alkalmazott nagy nyomás miatt magas a beruházási költsége. További hátránya a szuperkritikus oldószereknek, hogy oldóképességük többnyire elmarad a szerves oldószerek oldóképességétől.

Előnyös tulajdonságai miatt a szén-dioxid a leggyakrabban alkalmazott oldószer. Felhasználásával a környezetet nem szennyező, „tiszta” technológiák fejleszthetők ki, hiszen

nem káros az egészségre, ennek köszönhetően jól használható élelmiszerek, gyógyszerek és élvezeti cikkek előállításánál is. Nagy sűrűsége miatt „nagy mennyiségű” anyagot tud oldani. Alacsony a kritikus hőmérséklete (31,06°C), ezért az extrakció közel szobahőmérsékleten végezhető, így nem károsodik a kezelt anyag.

A szuperkritikus extrakciós hozamot ábrázolva az extrakciós idő függvényében minden esetben hasonló alakú görbét kapunk. Egy átlagos extrakciós görbét mutatok be az 1. ábrán. A görbék egy kezdeti, közelítőleg lineáris emelkedő szakasszal (I. szakasz) és a végső hozam által meghatározott vízszintes vonalhoz aszimptotikusan görbülő szakasszal (II. szakasz) jellemezhetőek. Az első, lineáris rész a végrehajtott extrakció körülményei között fennálló egyensúlyi állapotokra jellemző oldhatósággal arányos. A második részhez tartozó görbét az extrakció végén a szilárd fázisban történő diffúzió határozza meg. Ekkor az extrakció sebessége (görbe meredekség) gyorsan csökken, mivel az oldható anyag a belső zárt sejtekből nehezebben nyerhető ki.



1. ábra. Egy általános extrakciós hozamgörbe

Az anyag-megmaradási egyenletekből származó matematikai modellek lehetővé teszik az extrahált anyag mennyiségének meghatározását az idő függvényében és / vagy a töltet maradék koncentrációjának meghatározását egy adott időpillanatban a hely függvényében.

A szuperkritikus extrakció leírására számos irodalmi modell közül a Sovová modellt[1] választottam, mert egyrészt oldható anyag-tartalomtól függetlenül használható az extrakciós hozamgörbék, illetve az extraktorban kialakuló koncentráció profil meghatározására, másrészt a felhasznált dimenziómentes modellparaméterek visszavezethetőek az extrakció körülményeitől vagy a töltet jellemzőitől függő fizikai paraméterekre.

A Sovová modell szerint a szuperkritikus extrakció matematikai leírása során feltételezzük, hogy a töltet homogén és izotróp, valamint a vázanyagban egyenletesen oszlik el az oldható anyag. Az oszlop teljes hosszában a szemcseméret-eloszlás, a hőmérséklet és a nyomás állandó, a nyomásesés elhanyagolható. A belépő oldószer ebben az esetben is oldott anyag mentes.

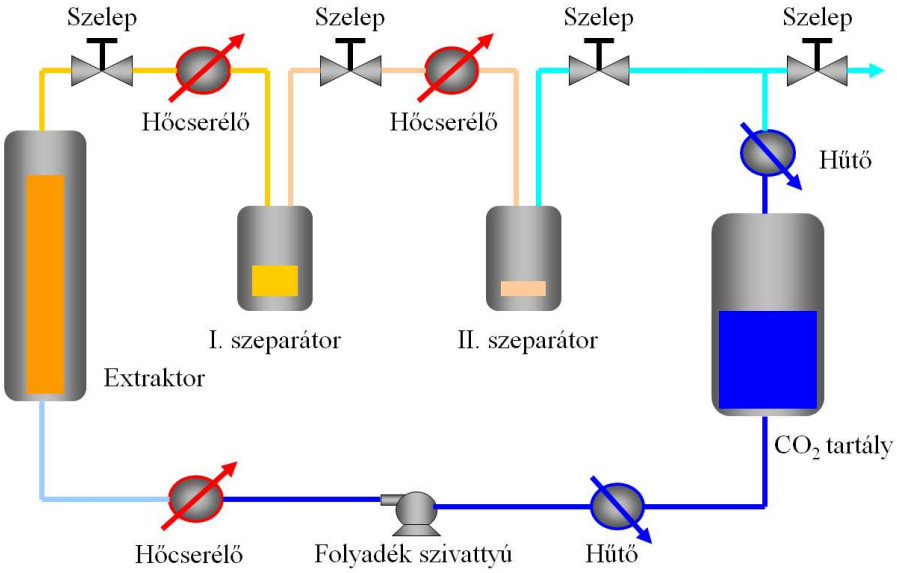
[1] **Sovová H.**, *Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO_2- I. Modelling of extraction curves*, Chemical Engineering Science **49** (1994), 409-414.

A Sovová modell szerint aprításkor a külső felületen levő sejtek felszakadnak, így a hatóanyag egy része (q hányada) a részecskék külső felületén (szabadon) van és egyszerű oldással extrahálható, erre jellemző az extrakciós görbe első szakasza. A hatóanyag másik része (1-q) a szemcsék belsejében marad, ahonnan csak diffúzióval jut a szemcse felületére, amelyre az extrakciós hozamgörbe második szakasza jellemző. A Sovová modell az extrakciót a 2. ábrán látható részfolyamatokra bontja, amelyek közül elvileg bármelyik lehet a sebesség-meghatározó lépés, ami az egész extrakció sebességét meghatározza. Az anyag átbocsátást a vázanyagból a szemcse felületére a belső anyagátadási tényező (k_s), míg a külső felületről a fluid fázis belsejébe a külső anyagátadási tényező (k_f) határozza meg.

2. ábra. A szuperkritikus extrakció részfolyamatai

3. Kísérleti és számítási módszerek

Az egyes extrakciós paraméterek, valamint minta-, illetve töltet jellemzők hatásának megállapításához, több mint tíz különböző kiindulási növény esetén, több mint száz extrakciós kísérletet vizsgáltam. A félüzemi méretű extrakciós kísérleteket a Vegyipari Műveletek Tanszék által kifejlesztett, majd többször módosított nagynyomású extraktorral végeztem, amely vázlatát a 3. ábrán mutatom be.



3. ábra. A szuperkritikus extrakciós készülék

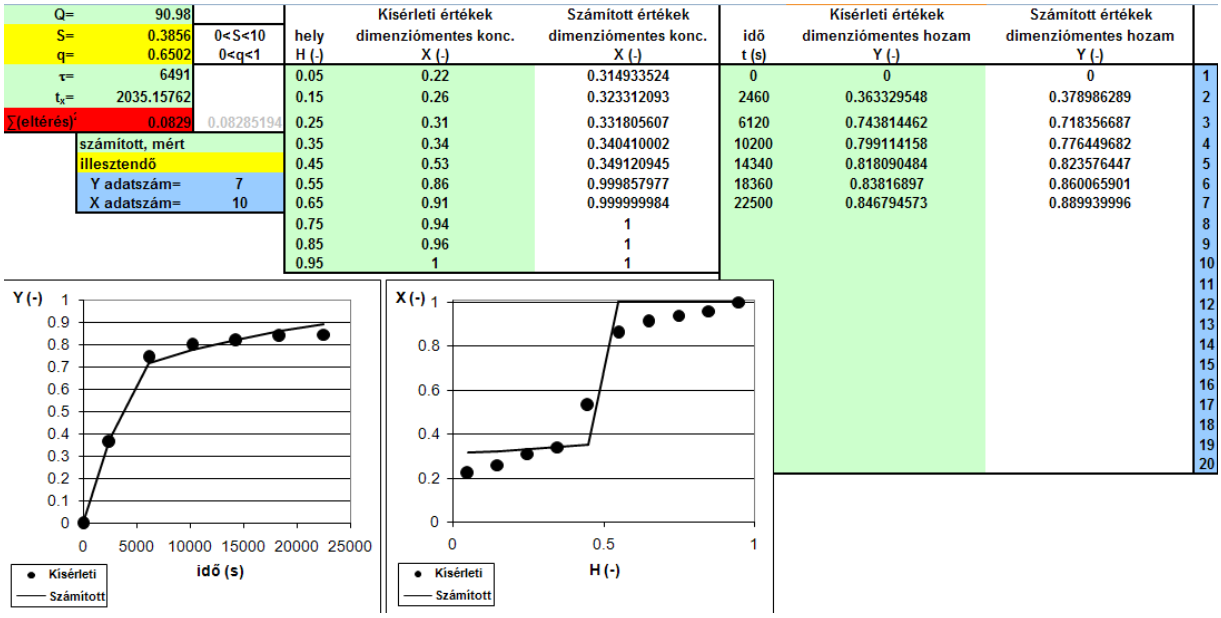
Az extrakciós kísérletek során a hozamgörbék mellett egyes esetekben meghatároztam, az extrakció egy adott időpillanatában az extraktorban kialakuló maradék koncentráció profilt, az extrakciót megfelelő időpillanatban megszakítva. Mivel két szeparátor állt rendelkezésemre, az egyes szeparátorokban eltérő nyomást, illetve hőmérsékletet beállítva bizonyos kísérletek során a termék frakcionált szeparációját valósítottam meg.

A szuperkritikus extrakció leírására választott Sovová modellnek négy paramétere van (Q és S - dimenziómentes modellparaméterek [-], τ - minimális extrakciós idő [s], q – felületen lévő könnyen oldható anyaghányad [kg/kg]), amelyek visszavezethetőek az extrakció körülményeitől vagy a töltet jellemzőitől függő fizikai paraméterekre. A modellezés során az első lépés a független paraméterek meghatározása volt. A művelet- és töltet jellemzők egy részét (oldószer sűrűsége, oldható komponensek oldhatósága, diffúziós tényező) empirikus egyenletekből számítással, míg másik részét (szemcseméret, sűrűség, halomsűrűség, kezdeti oldható anyag-tartalom) egyszerű kísérletekkel határoztam meg. Az így kapott adatokból a Q és a τ modellparaméterek számíthatóak.

A fennmaradó modellparamétereket (S, q) görbe illesztéssel határoztam meg. A hozamgörbék illesztéséhez egy számítógépes programot készítettem. A program az Excel munkafüzet megfelelő celláiból beolvassa a kísérletileg meghatározott idő – hozam értékpárokat, az előzőleg számítással meghatározható modellparamétereket (Q, τ), továbbá az illesztendő modellparaméterek (S, q) kezdeti értékét. A modellparaméterek ismeretében, a kísérleti értékek időpontjaival megegyező időpontokban, a Sovová modell megfelelő egyenletének felhasználásával a program kiszámítja a hozam értékeket, majd kiírja azokat a munkafüzet megfelelő oszlopába, miközben összegzi a számított és mért értékek eltérésének négyzetét, amelyet egy meghatározott cellába ír ki. Ennek köszönhetően a kísérleti és a számított eredményeket folyamatosan követhetjük egy diagramon. A számítógépes programot úgy írtam meg, hogy amennyiben az illesztendő paramétereket tartalmazó cellákban az érték változik, a program újra számítja, és újra kiírja az eltérések négyzetösszegét, valamint a számított hozam értékeket a megfelelő cellákba.

Az illesztendő paramétereket Solver segítségével változtattam. Ily módon, amikor a Solver módosítja az illesztendő paramétereket tartalmazó cellák értékét, a Visual Basic-ben megírt program automatikusan újraszámítja az eltérés négyzetösszegét. A Solver, a beállított algoritmusa szerint, addig módosítja az illesztendő paramétereket, ameddig az eltérés négyzetösszeg minimális nem lesz.

Amikor kísérleteim során a hozam értékek mellett a vázanyagban maradt koncentráció profilt is meghatároztam, a modellparamétereket egyidejűleg kellett illesztenem a hozam és a koncentráció görbékre. Ebben az esetben a hozamgörbék illesztésére használt, már korábban bemutatott programot némileg módosítani kellett. A számítógépes program képernyőképét a 4. ábrán mutatom be. A program a kísérleti hozam – idő adatpárokon kívül a maradék koncentráció – hely adatpárokat is a munkafüzetből olvassa be, valamint az extrakció megszakításának ideje is megjelent a bemenő modellparaméterek között. A számított modellparaméterek, a megszakítás ideje, és az illesztendő modellparaméterek kezdeti értékének ismeretében a program kiszámítja a hozam és a koncentráció értékeket a Sovová modell feltételeit figyelembe véve, a mérési pontokkal megegyező időben és helyen. A számított hozam, illetve koncentráció értékek, és a kísérleti úton meghatározott értékek közötti eltérések négyzetösszegét kiszámítja, és kiírja a munkafüzet egy megfelelő cellájába. Az illesztendő modellparamétereket ebben az esetben is Solverrel változtattam az eltérés négyzetösszegek minimumát keresve.



Q=	90.98	
S=	0.3856	0<S<10
q=	0.6502	0<q<1
τ=	6491	
t_k=	2035.15762	
∑(eltérés)²	0.0829	0.08285194
számított, mért		
illesztendő		
Y adatszám=	7	
X adatszám=	10	

	Kísérleti értékek	Számított értékek		Kísérleti értékek	Számított értékek	
hely	dimenziómentes konc.	dimenziómentes konc.	idő	dimenziómentes hozam	dimenziómentes hozam	
H (-)	X (-)	X (-)	t (s)	Y (-)	Y (-)	
0.05	0.22	0.314933524	0	0	0	1
0.15	0.26	0.323312093	2460	0.363329548	0.378986289	2
0.25	0.31	0.331805607	6120	0.743814462	0.718356687	3
0.35	0.34	0.340410002	10200	0.799114158	0.776449682	4
0.45	0.53	0.349120945	14340	0.818090484	0.823576447	5
0.55	0.86	0.999857977	18360	0.83816897	0.860065901	6
0.65	0.91	0.999999984	22500	0.846794573	0.889939996	7
0.75	0.94	1				8
0.85	0.96	1				9
0.95	1	1				10
						11
						12
						13
						14
						15
						16
						17
						18
						19
						20

4. ábra. A számítógépes program képernyő képe

4. Eredmények

A különböző keménységű, olaj-, illetve nedvességtartalmú kiindulási anyagok előkészítése más és más aprító berendezést igényel, amelyek az aprítás módjának különbözősége miatt más és más jellegű szemcseméret-eloszláshoz vezetnek. Az egyes minták szemcseméret-eloszlásának leírására az Rosin-Rammler-Bennett (RRB) modellt alkalmaztam eredményesen. Négy különböző kiindulási anyag (kukoricacsíra, tökmag, körömvirág, paprika) aprítását különböző berendezésekkel (ütőkéses daráló, kalapácsos

daráló, késes daráló, paprikamalom) valósítottam meg. Bizonyítottam, hogy az RRB modell alkalmas a szemcseméret-eloszlások jó leírására az őrlőberendezés típusától függetlenül.

A növényi anyagokban az oldható anyagok mennyisége és az összetétele is nagymértékben különbözik. A kezdeti oldhatóanyag mennyiség jelentősen befolyásolja az extrakciós görbék alakját, hiszen kis oldható anyag-tartalom esetén az extrakciós görbe szakaszai (oldhatósággal arányos, diffúziós) összemosódnak. Ekkor az extraciós görbe az egyszerű Brunner[2] egyenlettel jól leírható.

A különböző őrlő berendezésekkel aprított minták oldható anyag-tartalma széles tartományban (8 - 49 %) változott. Bizonyítottam, hogy a Sovová modell az oldható anyag-tartalomtól és összetételtől függetlenül jó illeszkedéssel írja le a hozamgörbéket.

A kukoricacsírából az olaj préseléssel is kinyerhető, így közel azonos összetételű, de eltérő oldható anyag-tartalmú kukoricacsíra minták (préseletlen, egyszer préselt és kétszer préselt) extrakcióját hasonlítottam össze. Azt tapasztaltam, hogy a préselés hatására a szilárd fázisra jellemző anyagátadási tényező jelentősen megnőtt, amelyet a préselés során végbemenő sejtroncsolással magyaráztam.

Megvizsgáltam különböző kezdeti olajtartalmú (5 – 28 %) paprika minták extrakcióját. Mivel a hozam értékek jelentősen eltérnek a kezdeti olajtartalom különbségei miatt, ebben az esetben az extrakciós hatásfokot hasonlítottam össze, amelyet a szuperkritikus extrakciós hozam, és a *n*-hexán oldószerrel végzett laboratóriumi Soxhlet-extrakcióval elért hozam hányadosaként definiáltam. Azt tapasztaltam, hogy a kis olajtartalmú mintáknál (5-10 %) az olajtartalom növekedése az extrakciós hatékonyság növekedését eredményezte, amely arra utal, hogy az olaj, mint segédoldószer vesz részt az extrakcióban, míg a nagyobb (10 – 28 %) olajtartalomnál már nem tapasztaltam pozitív hatást. Különböző olajtartalmú paprika minták extrakciós hatásfok göbéit párban összehasonlítva is egyértelműen látható az olajtartalom pozitív hatása az 5-10 %-os tartományban.

Közismert hogy az extrakciós kísérletek előtt szükséges a kiindulási anyagok feltárása, amelyre a leggyakoribb módszer az aprítás, azonban az sem mindegy, hogy milyen végső szemcseméretig folytatjuk az aprítás folyamatát. Az aprítással elért szemcseméret eloszlás az extrakció egy fontos paramétere. Különböző szemcseméretű (0,1 – 1,5 mm) paprika minták extrakciós hatásfokát hasonlítottam össze. Azt tapasztaltam, hogy a szemcseméret csökkentésével az extrakciós hatásfok jelentősen növelhető. A szemcseméret jótékony hatása

[2] **Brunner G.**, *Mass Transfer from Solid Material in Gas Extraction*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie **88** (1984), 887-891.

két okra vezethető vissza. Az egyik a kisebb szemcseméret következményeként létrejövő nagyobb anyagátadási felület, amely az extrakció sebesség növekedését eredményezi, míg a másik ok az, hogy az őrlés következtében az egyébként hozzáférhetetlen részek is hozzáférhetővé vállnak, így az aprítás a végső hozam növekedéséhez is vezet.

A növényi nyersanyagok begyűjtéskor általában nagy nedvességtartalommal rendelkeznek, amelyet legtöbbször kíméletes szárítási lépésben távolítanak el. A jelenlévő nedvességtartalom nagymértékben befolyásolhatja (az oldható anyagok polaritásától függően pozitívan vagy negatívan) az anyagok oldhatóságát szén-dioxidban. Paprika minták esetén vizsgáltam a nedvességtartalom (2,8 – 24 %) hatását az extrakciós hatásfokra. Azt tapasztaltam, hogy a víz csökkenti az olaj oldhatóságát a szuperkritikus szén-dioxidban, így a növekvő nedvességtartalom az extrakciós hatékonyság csökkenéséhez vezet. A növekvő nedvességtartalom következtében a minimális extrakciós idő jelentősen nőtt. Friss, nagy nedvességtartalmú (85 %) paprika minta extrakciója során az extrakció szinte kivitelezhetetlenné vált.

Az elérhető hozam, valamint az adott hozam eléréséhez szükséges idő nagymértékben függ a komponensek szuperkritikus oldószerekben való oldhatóságtól, amely az extrakció nyomását és hőmérsékletét változtatva széles tartományban módosítható.

Az extrakciós nyomás (250 – 450 bar) hatását körömvirág minta extrakcióján mutattam be. Mivel a nyomás növelése növeli a szén-dioxid oldóképességét, nagyobb nyomáson jobb hatásfokkal végezhető az extrakció. A nyomás növelésével nőtt a fluid fázisra jellemző anyagátadási tényező (k_f), míg a minimális extrakciós időt (τ) jelző modellparaméter értéke jelentősen csökkent.

Azonos paprika minta szuperkritikus extrakcióját végeztem el eltérő extrakciós hőmérsékleten (50, 80°C). Magasabb hőmérsékleten az elérhető hozam, illetve az extrakció sebessége is növekedett, amely az oldhatóság és a belső anyagátadási tényező növekedésének következménye, ugyanakkor a hőmérséklet felső korlátja legtöbbször a célvegyületek hőérzékenységétől függ.

Az alkalmazott oldószer áram kiválasztásánál figyelembe kell venni a szivattyú szállító kapacitását, az esetleges kihordást az extraktorból, az oldódás sebességét és a látszólagos oldhatóság eléréséhez szükséges tartózkodási időt egyaránt. Az oldószeráram hatásának megismerése szükséges az optimális érték kiválasztásához. Az oldószeráram hatását (4 – 11 kg/h) egyszer préselt kukoricacsíra minta extrakciója esetén vizsgáltam. Az anyagátadási

tényező a fluid fázisban jelentősen nőtt az oldószeráram növekedésével, míg a minimális extrakciós idő nagymértékben csökkent.

Egy üzemi méretű technológia bevezetése előtt már tervezési fázisban végeznek tesztkísérleteket kisebb (laboratóriumi, félüzemi) készülékben, azonban különböző méretű berendezésekben az extrakciós folyamatok is eltérőek.

Az extraktor méret hatásának megismerése céljából azonos paprika minta extrakcióját különböző térfogatú (5 L, 80 L) extrakciós berendezésben hajtottam végre. Megvizsgáltam az extrakciós modellparamétereket és azt tapasztaltam, hogy a felületen lévő könnyen oldható anyaghányad (q) lényegesen kisebb volt nagyobb extrakciós térfogat esetén. Mivel mindkét esetben azonos volt a minta, a felületen lévő anyaghányad csökkenése az oldószer számára könnyen hozzáférhető anyaghányad csökkenését jelenti, amely a töltet szerkezetben kialakult változásokkal (töltet tömörség, oldószer eloszlás, oldószer csatornák képződése) magyarázható.

A szuperkritikus szén-dioxid egyik hátránya, hogy elsősorban az apoláris komponenseket oldja, azonban kisegítő oldószerek hozzáadásával ez jelentősen javítható. A különböző mennyiségben (0 %, 5 %, 10 %) hozzáadott segédoldószer (etil-alkohol) hatását büdöske minta extrakcióján tanulmányoztam. Segédoldószerek alkalmazásával a kivonatok összetétele és ez elérhető hozam egyaránt befolyásolható. Megállapítottam, hogy a segédoldószer mennyiségének növelésével csökkent a minimális extrakciós idő, továbbá az anyagátadási tényező a fluid és a szilárd fázisban egyaránt enyhe növekedést mutatott.

A minták feltárása az extraktoron belül is megvalósítható. Erre az egyik megoldás az ultrahang alkalmazása, amikor az extraktor belsejében elhelyezett generátor által létrehozott ultrahang végzi a sejtek roncsolását. Az ultrahang hatását egy másik büdöske minta esetén vizsgáltam. Azonos büdöske minták szuperkritikus extrakcióját végeztük el ultrahang alkalmazása nélkül, majd ultrahang alkalmazásával. Az extrakciós hozamgörbék lefutásából egyértelműen látszik az ultrahang pozitív hatása az extrakció sebességére. Ultrahang alkalmazása esetén a végső hozam növekedése mellett a szilárd fázisra jellemző anyagátadási tényező is jelentősen megnövekedett, amely az ultrahang hatására végbemenő sejtfal roncsolódással magyarázható.

Általában az extrakciós kísérletek során az extraktorban ténylegesen zajló folyamatokra csak a hozam görbe alapján tudunk következtetni. Azonban egy egyszerű módszerrel paprika és egyszer préselt kukoricacsíra minta esetén, a hozam mellett a vázanyag maradék koncentráció profilját is meghatároztam, az extrakciót különböző időpillanatokban

megszakítva. Bebizonyítottam, hogy a Sovová modell alkalmas a hozam és a koncentráció görbék együttes leírására, azonos modell paraméter értékekkel.

A paprika minta extrakciója során meghatároztam az olajban lévő egyes komponensek (karotin, kapszaicin, víz) hozamát és maradék koncentrációját, így a teljes extrakt mellett, több információt nyertem az egyes komponensek extrakciójáról. A komponensek esetén becsültem a modellezéshez szükséges fizikai paramétereket (oldhatóság, anyagátadási tényező, diffúziós tényező, stb.), és bizonyítottam, hogy a Sovová modell jó illeszkedéssel írja le az egyes komponensek hozam, illetve maradék koncentráció görbéit is.

A víz extrakciója nagyon rossz hatásfokkal végezhető el, minimális extrakciós ideje majdnem egy nagyságrenddel nagyobb, mint a másik két komponens esetén számított érték. Ennek az lehet a magyarázata, hogy víz nagy része kötött formában van jelen a növényi vázanyagban.

A hozam, illetve koncentráció görbéket megvizsgálva azt tapasztaltam, hogy a kapszaicin extrakciója lényegesen gyorsabb, mint a karotiné. A karotin esetén meghatározott minimális extrakciós idő (τ) majdnem háromszorosa volt a kapszaicin esetén meghatározott értéknek.

A karotin és a kapszaicin extrakciója közötti különbségeket kihasználva frakcionált szeparációt végeztem, amellyel a kapszaicin és a karotin egy extrakciós lépésben választható el. Az első szeparátor nyomását (160, 200, 240 bar) és hőmérsékletét (35, 45, 55°C) 3^2 teljes faktoros kísérletterv szerint változtatva vizsgáltam az elválasztás mértékét. A kísérletterv eredményeit kiértékelve arra jutottam, hogy a legjobb elválasztás akkor érhető el, ha az első szeparátorban 200 bar nyomást és 55°C hőmérsékletet alkalmazunk.

4. Tézisek

1. Igazoltam, hogy különböző olaj-, illetve nedvességtartalmú kiindulási anyagok (tökmag, kukoricacsíra, paprika, körömvirág), különböző aprító berendezésekkel (kalapácsos daráló, ütőkéses daráló, paprikamalom, késes daráló) elért szemcseméret eloszlásának leírására az Rosin-Rammler-Bennett (RRB) modell jó illeszkedéssel alkalmazható. Az említett szemcseméret eloszlásokra meghatároztam az RRB modell paramétereit (jellemző szemcseméret, egyenletességi tényező) **[2, 4]**.
2. Paprika esetén vizsgáltam a nedvességtartalom, a szemcseméret és a kezdeti olajtartalom hatását az extrakciós hatékonyságra. Megállapítottam, hogy a szemcseméret csökkentése az extrakciós hatékonyság növekedését eredményezi. Igazoltam, hogy a minta nedvességtartalmának 7 és 17 % között nincs jelentős hatása,

míg 18 % felett jelentősen rontja az extrakciós hatékonyságot. Új eljárást dolgoztam ki: a paprika különböző olajtartalmú részeit (mag, bogyó-hús) eltérő arányban kevertem, így azonos kiindulási paprikából más és más olajtartalmú paprika mintát értem el. Bebizonyítottam, hogy az olajtartalomnak 5 és 10 % között pozitív hatása van, míg 10 % felett nincs jelentős hatása az extrakciós hatékonyságra **[3, 7, 18]**.

3. Egyszer, kétszer préselt és préseletlen kukoricacsíra minták extrakciója során meghatároztam a szilárdfázisra jellemző anyagátadási tényezőt. Az anyagátadási tényezőket összehasonlítva igazoltam, hogy a préselés hatására az anyagátadási tényező értéke megnő, amelyet a préselés során végbemenő sejtroncsolással magyaráztam **[2]**.
4. Meghatároztam az extrakciós körülmények (nyomás, hőmérséklet, oldószeráram) hatását a szuperkritikus extrakcióra, a Sovová modell paramétereire, valamint az azokból származó fizikai jellemzőkre. Az illesztett modellparamétereket és az említett fizikai jellemzőket megvizsgálva bizonyítottam, hogy a nyomás növekedése az oldhatóság és a fluid fázisra jellemző anyagátadási tényező növekedését, valamint minimális extrakciós idő csökkenését eredményezi. Igazoltam, hogy a magasabb hőmérsékleten elérhető nagyobb hozam, illetve extrakció sebesség növekedés, az oldhatóság és a belső anyagátadási tényező növekedésének következménye. Megállapítottam, hogy az oldószeráram növekedésének következményeként a minimális extrakciós idő nagymértékben csökkent, valamint az anyagátadási tényező a fluid fázisban jelentősen nőtt **[2, 17, 19]**.
5. Ultrahanggal segített és ultrahang alkalmazása nélkül végzett szuperkritikus extrakciós kísérleteket hasonlítottam össze, a Sovová modellt illesztettem az extrakciós görbékre. Bizonyítottam, hogy az ultrahang alkalmazása mellett végzett extrakció során az anyagátadási tényező a szilárd fázisban jelentősen megemelkedett, amelyet az ultrahang hatására végbemenő belső sejt szerkezet roncsolódással magyaráztam **[1]**.
6. Új módszert dolgoztam ki, adott extrakciós idő után, a félüzemi méretű extraktorban, kialakult maradék koncentráció profil meghatározására, paprika és kukoricacsíra extrakciója esetén. A Sovová modell együttes illesztését végeztem el a hozam és a maradék koncentráció görbékre, meghatározva a Sovová modell paramétereit, valamint az anyagátadási tényezőket a fluid és a szilárd fázisban **[2, 8, 14, 20-22]**. Paprika olaj hozam és maradék koncentrációja mellett, a Sovová modellt illesztettem a paprika egyes komponenseinek (kapszaicin, karotin, víz) hozam és koncentráció görbéire, bizonyítva a modell alkalmasságát egyes komponensek extrakciójának

leírására is. A paprika olaj, és az egyes komponensek esetén egyaránt meghatároztam az anyagátadási tényezőket a fluid és a szilárd fázisban.

7. Új extrakciós módszert dolgoztam ki paprika extrakciójára, amellyel két szeparátort alkalmazva az első szeparátorban egy karotinokban dúsabb, míg a második szeparátorban egy kapszaicinben dúsabb paprika olaj termék érhető el. Megállapítottam azokat a szeparációs körülményeket a vizsgált tartományon belül, ahol a legjobb elválasztás valósítható meg **[11, 15]**.
8. Meghatároztam az extraktor méretnövelésének (félüzemi méretről, üzemi méretre) hatását paprika szuperkritikus extrakciójára, a Sovová modell paramétereire, valamint a Sovová modell paramétereiből származtatott fizikai jellemzőkre. Megállapítottam, hogy nagyobb töltet térfogat alkalmazása mellett a felületen lévő könnyen oldható anyaghányad (q) lényegesen kisebb. Mivel azonos mintát vizsgáltam, a felületen lévő anyaghányad csökkenése, az oldószer számára könnyen hozzáférhető anyaghányad csökkenését jelenti, amelyet a töltet szerkezetben kialakult változásokkal (töltet tömörség, oldószer eloszlás, oldószer csatornák képződése) magyaráztam, és üzemi méret esetén a maradék töltet inhomogenitásával igazoltam **[11, 15, 17]**.

5. Alkalmazási lehetőség

A szuperkritikus extrakciónak számos alkalmazása ismert. Szuperkritikus extrakciós műveleteket alkalmaznak az élelmiszeriparban különböző élvezeti cikkek előállítására, káros-, íz- és illatanyagok kivonására. A gyógyszeriparban szuperkritikus oldószereket használnak természetes hatóanyagok kinyerésére gyógynövényekből. A kozmetikaipar számára ugyancsak szuperkritikus extrakcióval állítják elő a zsíros, olajos anyagokat, természetes színezékeket, valamint illatanyagokat. Az eddig felsorolt ipari alkalmazásokon kívül a környezetvédelem eredményesen alkalmazza ezt az eljárást szennyezett talaj, szennyvíz tisztítására. A vegyiparban többek között fáradt olaj, aktív szén, katalizátor regenerálására is sikeresen alkalmazzák a szuperkritikus extrakciót.

Azonban az említett feladatok hatékony és gazdaságos megvalósításához ismernünk kell a kiindulási minta, illetve töltet jellemzők, valamint az extrakciós körülmények hatását és azok optimális értékeit, hiszen ezek nagymértékben befolyásolhatják az elérhető termék mennyiségét és minőségét.

Egy új technológia bevezetése előtt, a szuperkritikus extrakció modellezésének segítségével, már néhány egyszerű kísérlet elvégzése után képet nyerhetünk a hozamgörbe, és az extraktorban kialakuló koncentráció profil várható alakulásáról, amelynek ismerete elengedhetetlen a gazdaságos üzemeltetés megvalósításához. Doktori munkámban feltártam a

kapcsolatot számos fizikai jellemző (minta és töltet jellemző, extrakciós körülmény) és a művelet modellparaméterei között, így egy-egy fizikai jellemző hatását kísérlet nélkül is közelíthetjük, csökkentve az általában költséges tesztkísérletek számát.

6. Közlemények

Nemzetközi Folyóiratban Megjelent Közlemények:

[1.] Gao Y., Nagy B., Liu X., Simándi B., Wang Q., *Supercritical CO_2 extraction of lutein esters from marigold (Tagetes erecta L.) enhanced by ultrasound*, The Journal of Supercritical Fluids **49** (2009), 345-350.

(IF: 2.428, I: 0)

[2] Nagy B., Simándi B., András Cs. D., *Characterization of packed beds of plant materials processed by supercritical fluid extraction*, Journal of Food Engineering **88** (2008), 104–113.

(IF: 2.081, I: 2)

[3] Nagy B., Simándi B., *Effects of Particle Size Distribution, Moisture Content, and Initial Oil Content on the Supercritical Fluid Extraction of Paprika*, The Journal of Supercritical Fluids **46** (2008), 293-298.

(IF: 2.428, I: 2)

[4] Vági E., Simándi B., Vásárhelyiné Perédi K., Daood H., Kéry Á., Doleschall F., Nagy B., *Supercritical carbon dioxide extraction of carotenoids, tocopherols and sitosterols from industrial tomato by-products*, The Journal of The Supercritical Fluids **40** (2007), 218-226.

(IF: 2.189, I: 16)

Nemzetközi Konferencia Közlemények:

[5] García J., Nagy B., Hódsági M., Cerpa M. G., Cocero M. J., Simándi B., *Supercritical Fluid Extraction of Helichrysum stoechas: Modelling and Characterization*, 5th International Symposium in Chemical Engineering and High Pressure Processes, (EFCE Event 661), June 24-27th (2007); Segovia, Spain; 5ISCEPP, Segovia, (2007) p. 202. **poszter**

[6] Álvarez M., Cerpa M. G., Cocero M. J., Nagy B., Hódsági M., Simándi B., *Supercritical Fluid Extraction of Cistus laurifolius: Modelling and Characterization*, 5th International Symposium in Chemical Engineering and High Pressure Processes, (EFCE Event 661), June 24-27th (2007); Segovia, Spain; 5ISCEPP, Segovia, (2007) p. 201. **poszter**

[7] Nagy B., Simándi B., *The effects of particle size distribution, moisture content and initial oil content on the supercritical fluid extraction of paprika*, 5th International Symposium in Chemical Engineering and High Pressure Processes, (EFCE Event 661), June 24-27th (2007); Segovia, Spain; 5ISCEPP, Segovia, (2007) p. 109. **poszter**

[8] Nagy B., Simándi B., Vági E., *Modelling of supercritical fluid extraction of oily seeds, using the Sovová's modell*, CHISA (Proceedings) ISBN 80-86059-45-6, Praha, Czech Republic (2006) p. 278. **előadás**

[9] Vági E., Nagy B., Simándi B., Doleschall F., Baráti P., *Antioxidant activities of extracts obtained from winery by-products*, 8th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications, (Proceedings) ISBN 88-7897-010-7, Ischia, Italy (2006) p. 53. **előadás**

[10] Papp I., Simándi B., Héthelyi I., Nagy B., Szőke É., Kéry Á., *Supercritical fluid extraction of lipophilic phenoloids in Filipendula ulmaria*, 36th International Symposium on Essential Oils, Budapest, program and book of abstracts, ISBN 963 218 981 7, (2005) p. 148. **poszter**

Hazai Folyóiratban Megjelent közlemények:

[11] Nagy B., Simándi B., Kéry Á., Kursinszki L., Deli J., *Paprika minta szuperkritikus exrakciója és a művelet modellezése*, Olaj Szappan Kozmetika **58** (különszám) (2009), 97-102.

[12] Székely E., Czakkel O., Nagy B., László K., Simándi B., *Aerogélek szárítása szén-dioxiddal*, Olaj Szappan Kozmetika **58** (különszám) (2009) 84-87.

[13] Papp I., Simándi B., Héthelyi É., Nagy B., Szőke É., Kéry Á., *A Filipendula ulmaria lipofil fenoloidjainak szuperkritikus extrakciója*, Olaj Szappan Kozmetika **54** (2005), 190-195.

[14] Nagy B., Simándi B., Vági E., *A szuperkritikus extrakció modellezése, kukoricacsíra és paprikaőrlemény extrakciója*, Olaj Szappan Kozmetika **54** (2005), 200-204.

Hazai Konferencia Közlemények:

[15] Nagy B., Simándi B., Kéry Á., Kursinszki L., Deli J., *Paprika minta szuperkritikus extrakciója és a művelet modellezése*, Szuperkritikus Oldószerek Analitikai és Műveleti Alkalmazása'08, 2008. május 22., Budapest, konferenciakiadvány, ISBN 978-963-420-950-8, (2008) p. 25. **poszter**

[16] Székely E., Czakkel O., Nagy B., László K., Simándi B., *Aerogélek szárítása szén-dioxiddal*, Szuperkritikus Oldószerek Analitikai és Műveleti Alkalmazása'08, 2008. május 22., Budapest, konferenciakiadvány, ISBN 978-963-420-950-8, (2008) p. 20. **előadás**

[17] Nagy B., Simándi B., *A szuperkritikus extrakció modellezése*, Műszaki Kémiai Napok '08, 2008. április 22., Veszprém, konferenciakiadvány, ISBN 978-963-9696-36-5, (2008) p. 102. **előadás**

[18] Nagy B., Simándi B., *A szemcseméret eloszlás, a nedvességtartalom és a kezdeti olajtartalom hatása a paprika őrlemény szuperkritikus extrakciójára*, Műszaki Kémiai Napok '07, 2007. április 26., Veszprém, konferenciakiadvány, ISBN 978-963-9696-15-0, (2007) p. 211. **előadás**

[19] Nagy B., *Körömvirág szuperkritikus extrakciójának modellezése*, Oláh György Doktori Iskola, 2007. február 7., Budapest, Doktoráns konferencia. **előadás**

[20] Nagy B., Simándi B., Vági E., *Olajos magvak szuperkritikus extrakciójának számítógépes modellezése*, Műszaki Kémiai Napok '06, 2006. április 25., Veszprém, konferenciakiadvány, ISBN 963-9495-86-7 (2006) p. 19. **előadás**

[21] Nagy B., *Kukoricacsíra extrakciójának modellezése*, Oláh György Doktori Iskola, Doktoráns konferencia, 2006. február 7., Budapest, Angol nyelvű absztrakt megjelent: **Nagy B.**, *Modelling of Extraction of Corn Germ, Periodica Polytechnica*, ISSN 0324-5853, **51** (2007), p. 99. **előadás**

[22] Nagy B., Simándi B., Vági E., *A szuperkritikus extrakció modellezése, a kukoricacsíra és paprika őrlemény extrakciója*, Szuperkritikus Oldószerek Analitikai és Műveleti Alkalmazása, 2005. május 19., Budapest; konferenciakiadvány, ISBN 963 420 841 X, (2005) p. 20. **poszter**

[23] Papp I., Simándi B., Héthelyi I., Nagy B., Szőke É., Kéry Á., *A Filipendula ulmaria lipofil fenoloidjainak szuperkritikus extrakciója*, Szuperkritikus Oldószerek Analitikai és Műveleti Alkalmazása, 2005. május 19., Budapest; konferenciakiadvány, ISBN 963 420 841 X, (2005) p. 17. **poszter**

[24] Papp I., Simándi B., Nagy B., Héthelyi I., Szőke É., Kéry Á., *Szalicilátok szuperkritikus extrakciója Filipendula ulmaria-ból*, XI. Magyar Gyógynövény konferencia, Dobogókő Program és előadás-összefoglalók, (2005) p. 58. **poszter**

[25] Nagy B., Simándi B., Vági E., *A szuperkritikus extrakció modellezése*, Műszaki Kémiai Napok '04, 2004. április, konferenciakiadvány, (ISBN 963-9495-37-9) (2004) p. 304. **poszter**

[26] **Cossuta D., Nagy B., Tánczos T., Simándi B., Vági E., Doleschall F.**, *Kukoricacsíra extrakciója különböző oldószerekkel és a termékek minőségi vizsgálata*, Műszaki Kémiai Napok ’03, 2003. április, Veszprém, konferenciakiadvány, (ISBN 963-7172-99-8) (2003) p. 371. **előadás**

[27] **Cossuta D., Nagy B., Tánczos T.**, *Extraction of corn germ with different solvents and the analytical investigation of the products*, TDK konferencia angol nyelvű összefoglaló, Periodica Polytechnica **45** (2001), pp. 57. **előadás**

Egyéb előadások

[28] **Nagy B., Simándi B.**, *Modelling of Supercritical Fluid Extraction of Oily Seeds*, College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing, 2007. november 7., **előadás**

[29] **Mészáros Á., Nagy B., Cossuta D., Csépány P., Fekete J.**, *HILIC módszer alkalmazása fokhagyma hatóanyagra*, PTE-MKE Előadói Ülés 2009, Pécsi Tudományegyetem, Pécs, 2009 október 8-9. **előadás**

[30] **Mészáros Á., Csépány P., Nagy B., Fekete J.**, *Alliin meghatározás fokhagymából hidrofil kölcsönhatási kromatográfiás módszerrel (HILIC)*, MTA ÉKB Élelmiszeranalitikai és -minőségi Munkabizottsági ülés 2009. december 1., Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem. **előadás**