Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar,
Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék
Oláh György Doktori Iskola

A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ MODELLEZÉSE

Ph.D. Értekezés

Nagy Bence

Témavezető: *Dr. Simándi Béla*

Budapest

2010.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Simándi Bélának támogatásáért, türelméért és biztatásáért, továbbá, hogy biztosította doktori tanulmányaim folytatását a Szuperkritikus Extrakciós Kutatócsoportnál.

Külön köszönet illeti Benkéné Lődy Ilonát a rengeteg technikai segítségért, valamint Lingné Mihalovics Gabriellát és Zsitvai Mihályt az adminisztratív támogatásért.

Meg szeretném köszönni kivétel nélkül minden munkatársamnak, akik munkám során szakmai támogatás mellett kellemes munkakörnyezetet biztosítottak, különösképpen András Csaba Dezsőnek, Cossuta Dánielnek, Molnár Péternek, Plánder Szabinának, Sawinsky Jánosnak, Székely Editnek és Vági Erikának.

Szeretnék köszönetet mondani Meszéna Zsoltnak, akivel együtt gondoltuk ki, hogyan lehetne az Excel alatt működő Solver-t és Visual Basic-et együttműködésre bírni.

Végezetül, de nem utolsó sorban hálával tartozom családomnak, akik mindvégig támogattak és bíztattak egyetemi és doktori tanulmányaim során.

Köszönettel tartozom az "Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok"-nak (OTKA) a TS 049849 szám alatt nyilvántartott szerződés keretei között nyújtott támogatásáért.

Budapest, 2010. január 11.

Nagy Bence

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS 1
JELÖLÉSJEGYZÉK 2
1. CÉLKITŰZÉSEK 7
IRODALMI ÁTTEKINTÉS 8
2. A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ ALAPJAI 8
2.1 A szuperkritikus extrakció fizikai-kémiai alapjai 8
2.2 A szuperkritikus extrakció előnyei és hátrányai 9
2.3 A szuperkritikus állapotú szén-dioxid 10
2.4 A szuperkritikus oldószerek ipari alkalmazásai 10
3. A SZÉN-DIOXID FIZIKAI TULAJDONSÁGAINAK SZÁMÍTÁSA 13
3.1 A szén-dioxid sűrűségének számítása 13
3.2 A szén-dioxid viszkozitásának számítása 14
3.3 Diffúzió számítása szuperkritikus szén-dioxidban 15
3.4 Az oldhatóság becslése empirikus egyenletekkel 17
3.5 Az anyagátadási tényező számítása 19
4. APRÍTOTT NÖVÉNYI ANYAGOK JELLEMZÉSE 21
4.1 Szemcseméret-eloszlás meghatározása 21
4.2 Fajlagos felület meghatározása 21
5. A PARAMÉTEREK HATÁSA A SZUPERKRITKUS EXTRAKCIÓRA 23
5.1 A minta és töltet jellemzők, valamint a minta előkészítés hatása 23
5.2 Az extrakciós körülmények hatása 23
6. MATEMATIKAI MODELLEK A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ LEÍRÁSÁRA 26
6.1 Egyszerűsített modell 26
6.2 Anyagmérlegből kiinduló modellek 28
6.3 Diffúziós modell 31
6.4 Deszorpciós modell 31
6.5 Empirikus megközelítés Langmuir izoterma alapján 32
6.6 Egyszerű gömb modell 32
6.7 SSP, SP, FP/SSP modell 33
6.8 Diffúziós-réteg elméleten alapuló modell 35
6.9 Logisztikus modell 35
6.10 Zsugorodó mag modell 36
6.11 Sovová modell 37

KÍSÉRLETI RÉSZ 43

7. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK 43

7.1 Anyagok 43

7.2 Módszerek 44

8. A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ MODELLEZÉSE 53

8.1 A Modellezés menete 53

8.2 Modellparaméterek meghatározása 53

8.3 Számítógépes program bemutatása 55

9. MINTA JELLEMZŐK ÉS EXTRAKCIÓS KÖRÜLMÉNYEK HATÁSA 57

9.1 Különböző aprítóberendezések összehasonlítása 57

9.2 Különböző oldható anyag-tartalmú, olajtartalmú minták extrakciója 60

9.3 A szemcseméret hatása 66

9.4 Különböző nedvességtartalmú minták extrakciója 67

9.5 Az extrakciós nyomás hatása 69

9.6 Az extrakciós hőmérséklet hatása 72

9.7 Az oldószeráram hatása 73

9.8 A töltettérfogat hatása az extrakció hatékonyságára 75

9.9 Segédoldószerek alkalmazásának hatása az extrakcióra 76

10. ULTRAHANGGAL SEGÍTETT SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ MODELLEZÉSE 78

11. PAPRIKA KOMPONENSEINEK EXTRAKCIÓJA, HOZAM ÉS MARADÉK KONCENTRÁCIÓ EGYÜTTES LEÍRÁSA 80

12. FRAKCIONÁLT SZEPARÁCIÓ 85

13. ÖSSZEFOGLALÁS 88

14. IRODALMI HIVATKOZÁSOK 91

PH.D. TÉZISEK 96

PUBLIKÁCIÓK 98

NYILATKOZAT 101

BEVEZETÉS

Napjainkban egyre szélesebb területen alkalmaznak olyan kíméletes eljárásokat, amelyek nem károsítják a termékekben lévő értékes anyagokat. Nemcsak a kíméletes eljárások népszerűsége növekszik, hanem egyre jelentősebb a veszélyes anyagoktól mentes, tiszta technológiák alkalmazása. Az elválasztó műveletek területén az egyik korszerű eljárás a szuperkritikus fluidummal végzett extrakció.

A szuperkritikus extrakció során értékes, biológiailag aktív komponenseket vonhatunk ki különböző növényi anyagokból. Ez a technológia számos előnnyel rendelkezik a hagyományos feldolgozással szemben. 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. Az extrakció és a szétválasztás során az inert atmoszféra védelmet nyújt az oxidációs károsodás ellen.

Előnyös tulajdonságai miatt a szén-dioxid a leggyakrabban alkalmazott oldószer. Felhasználásával a környezetet nem szennyező, „tiszta” technológiák fejleszthetők ki, hiszen nem káros az egészségre. Nagy sűrűsége miatt „nagy mennyiségű” anyagot tud oldani. Alacsony a kritikus hőmérséklete, ezért az extrakció közel szobahőmérsékleten végezhető, így nem károsodik a kezelt anyag.

A szuperkritikus szén-dioxiddal a gyógynövényekből és a fűszerekből, az extrakciós paraméterek helyes megválasztásával, aromák és egyéb biológiailag aktív komponensek nyerhetők ki. Szuperkritikus extrakciós műveleteket alkalmaznak az élelmiszeriparban különböző élvezeti cikkek előállítására, káros-, íz- és illatanyagok eltávolítására. A kozmetikaipar számára ugyancsak szuperkritikus extrakcióval állítják elő a zsíros, olajos anyagokat, a természetes színezékeket, valamint az illatanyagokat. Az eddig felsorolt ipari alkalmazásokon kívül a környezetvédelem is eredményesen használja ezt az eljárást a szennyezett talaj, illetve szennyvíz tisztítására. A vegyiparban többek között fáradt olaj, aktív szén, katalizátor regenerálására alkalmazzák sikeresen a szuperkritikus extrakciót.

Egy extrakciós művelet tervezése során ismernünk kell azokat a minta jellemzőket (nedvességtartalom, olajtartalom, szemcseméret, sűrűség), töltet jellemzőket (fajlagos hézagtérfogat, fajlagos felület, töltettérfogat) és üzemeltetési paramétereket (tartózkodási idő, nyomás, hőmérséklet, oldószer áram), amelyek befolyásolják az elérhető hozam mértékét, a szükséges extrakciós időt, vagy éppen a termék minőségét. Ezen paraméterek optimális értékének meghatározásához szükséges a művelet modellezése.

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.

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.

JELÖLÉSJEGYZÉK

a	az egyenes meredeksége a szilárd anyag sűrűségének meghatározása esetén
A	csúcs alatti terület (kapszaicin meghatározása HPLC-vel)
A_{12}	a molekulatömegektől és az átmérőktől függő változó a (3-6) egyenletben
A_{13}-A_{14}	a (3-7d) egyenlet változói, lásd (3-7e), (3-7f)
A_{15}-A_{16}	a (6-9) (6-12) (6-13) egyenlet változói, lásd (6-10), (6-11)
A_{17}	változó a (6-18a) egyenletben, lásd (6-18e)
A_{18}	változó a (6-19a) egyenletben, lásd (6-19e)
A_{19}-A_{20}	a (6-46a) egyenlet változói, lásd (6-47b), (6-47c)
a_{1}-a_{20}	a Bender állapotegyenlet konstansai szén-dioxid esetén
A_1-A_7	a Bender állapotegyenletben (3-1) szereplő hőmérséklettől függő tagok
a_{21}- a_{28}	a (3-2) egyenlet konstansai
a_{29}- a_{40}	a (3-4) egyenlet konstansai
a_{41}- a_{46}	a (3-5) egyenlet konstansai
a_{47}- a_{48}	a (3-6) egyenlet konstansai
a_{48}- a_{50}	a Chrastil egyenlet (3-8) konstansai
a_{51}-a_{53}	a logaritmált Chrastil egyenlet (3-9) konstansai
a_{54}-a_{57}	del Valle és munkatársai által módosított Chrastil egyenlet (3-10) konstansai
a_{58}-a_{63}	a (3-12) egyenlet konstansai
a_{64}-a_{69}	a (3-13) egyenlet konstansai
a_{70}- a_{71}	modell konstansok a (3-14) egyenletben
a_{72}-a_{77}	a (3-17) egyenlet konstansai
A_8-A_{11}	a (3-4) egyenlet hőmérséklettől függő tagjai
A_E	az extraktor keresztmetszete (m^2)
A_p	egy elemi gömb részecske felülete (m^2)
a_p	szilárd anyag térfogatra vonatkoztatott fajlagos felület (m^2/m^3)
a_t	töltettérfogatra vonatkoztatott fajlagos felület (m^2/m^3)
b	az egyenes tengelymetszete szilárd anyag sűrűségének meghatározása esetén
B_1	illesztendő paraméter a (6-27) egyenletben
b_1	változó a (6-18a) egyenletben, lásd (6-18c)
B_2	illesztendő paraméter a (6-45) egyenletben
b_2	változó a (6-19a) egyenletben, lásd (6-19c)
Bi	Biot szám (-)
C	koncentráció (μg/ml)
c_1	változó a (6-18a) egyenletben, lásd (6-18d)
c_2	változó a (6-19a) egyenletben, lásd (6-19d)
D	az oldható komponensek diffúziós tényezője a szilárd vázanyagban (m^2/s)
d	szita lyukméret (mm)

d_0	a jellemző szemcseméret (mm), amelyhez L=36,8 % szitamaradék tartozik
D_{22}	a szén-dioxid öndiffúziós tényezője (cm^2/s)
D_{12}	az oldható komponensek diffúziós tényezője az oldószerben (m^2/s)
D_{ax}	diffúziós tényező az oszlop mentén (m^2/s)
D_c	az öndiffúziós tényező a kritikus pontban, mely a (3-7c) kifejezésből számítható
D_E	extraktor átmérő (cm)
D_{eff}	az oldható komponens effektív diffúziós együtthatója a szilárd fázisban (m^2/s)
d_p	a szemcseméret (mm)
d_{sv}	felületi-térfogati átmérő (mm)
E	a V térfogatú oldat extinkciója (-)
$E_{1cm}^{1\%}$	specifikációs extinkciós koefficiens (-)
E_a	moláris aktiválási energia a (3-5) egyenletben, értéke: 2657,6 J/mol
E_{da}	látszólagos deszorpciós aktiválási energia (J/kmol)
E_{old}	az oldhatóság növekedési faktor (-)
E_r	referencia oldat extinkciója (-)
F	a töltetre vonatkoztatott anyagátadási fluxus (1/s) a (6-43) egyenletben
f	a műszer és a küvetta kalibráló faktora (-)
f_{12}	a (6-19a) egyenlethez tartozó gyökök, lásd (6-19b)
$f(d_p)$	a szemcseméret-eloszlás sűrűségfüggvénye, lásd (4-3)
G	a gamma függvény (4-5) egy változója
g	nehézségi gyorsulás (m/s^2)
g_{12}	a (6-18a) egyenlethez tartozó gyökök, lásd (6-18b)
h	az extraktor magasság koordináta (m)
h_0-h_i	manométer kitérés a Hofsäss-féle légpiknométer esetén (m)
H_E	extraktor magasság (m)
H_{eff}^b	effektív hidrogénkötés bázikusság (-)
H_{eff}^s	effektív hidrogénkötés savasság (-)
H_t	töltetmagasság az extraktorban (m)
I	a gamma függvény (4-5) egy változója
J	fajlagos extrakciós sebesség ($kg/(m^3s)$)
J^*	dimenziómentes extrakciós sebesség (-)
k	a látszólagos sebességi együttható (1/s)
K	az egyensúlyi állandó a (6-9), (6-12) egyenletben (-)
k_0	pre-exponenciális tényező a (6-26) egyenletben (1/min)
k_1	nem illó komponens anyagátadási koefficiense a (6-6) egyenletben (1/s)
k_2	illó komponens anyagátadási koefficiense a (6-6) egyenletben (1/s)
K_{ad}	az abszorpciós - deszorpciós egyensúlyi állandó (-)

k_d	deszorpciós konstans (-)
k_f	az anyagátadási tényező a fluid fázisban (m/s)
k_k	kinetikai paraméter a (6-7b) egyenletben (kg szárazanyag/kg CO_2)
k_p	egyesített anyagátadási tényező (m/s)
k_s	anyagátadási tényező a szilárd fázisban (m/s)
L	a szitamaradvány-összeg (%) ami a szitálási eredményekből számítható
m	a komponensek (színezék, kapszaicin) tömege az olajmintákban (g)
M_1	a oldott anyag molekula tömege (g/mol)
M_2	a szén-dioxid molekula tömege (g/mol)
m_{ep}	gömb elemi részecske egységnyi felületéről t idő alatt extrahált anyagmennyiség (kg/m^2)
$\dot{m}_{ep}$	egységnyi felületre vonatkozó tömegáram (kg/m^2/s)
$\dot{m}_f$	a szén-dioxid tömegárama (kg/s)
m_i	a Hofsäss-féle légpiknométerbe bemért anyag tömege (kg)
m_s	a bemért extrakciós töltet tömeg (kg)
n	az egyenletességi tényező (-), az RRB szemcseméret-eloszlás paramétere
N_A	Avogadro-szám ($6 \cdot 10^{23}$ db)
n_{alak}	alaktényező, amelynek értéke lapra n=1; hengerre n=2, míg gömbre n=3
N_p	az elemi részecskék száma a töltött oszlopban (db)
n_{Xadat}	kísérletileg meghatározott koncentráció adatok száma (db)
n_{Yadat}	kísérletileg meghatározott hozam adatok száma (db)
p	nyomás (bar)
p_0	légköri nyomás (Pa)
p_1^s	az oldott anyag szublimációs nyomása
q	a felületen lévő könnyen oldható anyaghányad (kg/kg)
Q	Sovová modell dimenziómentes modellparamétere (-)
R	univerzális gázállandó, értéke: 8,314 (J/(mol K))
r	sugárirányú koordináta (m)
r_c	a zsugorodó mag sugara (m)
Re	Reynolds szám (-)
R_p	szemcse sugara (m)
s	analitikai vizsgálatokhoz bemért paprika olaj vagy por minta mennyisége (g)
S	Sovová modell dimenziómentes modellparamétere (-)
Sc	Schmidt szám (-)
SEP	elválasztás jóságát kifejező függvény a 12-1 egyenlet szerint (%)
Sh	Sherwood szám (-)
t	idő (s)
$\bar{t}$	az oldószer tartózkodási ideje üres oszlopra vonatkoztatva (s)

T	hőmérséklet (°C)
T_c	kritikus hőmérséklet (°C)
t_m	modellparaméter a (6-45) modell egyenletben
$t_{megszakítás}$	az extrakciós kísérletek megszakításának ideje (s)
T_r	a redukált hőmérséklet (-)
u_i	a töltött oszlopra vonatkozó áramlási sebesség (m/s)
u_s	az üres oszlopra vonatkozó áramlási sebesség (m/s)
V	az oldat térfogata (ml)
V_0-V_i	a bemért anyag térfogata a Hofsäss-féle légpiknométer esetén (m^3)
V_{AB}	Hofsäss-féle légpiknométer A és B jel közötti mérő térfogata (m^3)
V_{c1}	az oldott anyag kritikus térfogata (m^3/mol)
V_{c2}	a szén-dioxid kritikus térfogata (m^3/mol)
V_d	a diffúziós térfogat (m^3/mol)
V_m	moláris térfogat (m^3/mol)
V_{m1}	szilárd anyag moláris térfogata (cm^3/mol)
V_{mg}	a gömbnek feltételezett molekulák moláris térfogata (m^3/mol)
V_p	egy elemi gömb részecske térfogata (m^3)
V_t	extrakciós töltet térfogata (m^3)
V_x	a McGowen féle oldott anyag valódi térfogat (-)
w	minták nedvességtartalma (%)
x	az oldható anyag koncentrációja a szilárd vázanyagban (kg/kg)
X	dimenziómentes koncentráció (-)
x_0	a kezdeti koncentráció a növényi vázaanyagban (kg/kg)
x_f	az oldható anyag koncentrációja a szilárd szemcsék felületén (kg/kg)
x_{kapsz}	a kapszaicin koncentrációja a mintában (paprika olaj, por) (mg/g)
x_{szin}	a teljes színezék koncentrációja a mintában (paprika olaj, por) (mg/g)
y	az oldható anyag koncentrációja a szuperkritikus fluidumban (kg/kg)
y^*	az adott nyomáshoz és hőmérséklethez tartozó telítési koncentráció (kg/kg)
Y	dimenziómentes extrakciós hozam (-)
Y_E	extrakciós hozam (%)
y_{m1}	az oldott anyag mól frakciója (mol/mol)
Z	dimenziómentes hosszkoordináta (-)
Z_c	kompresszibilitás (-)
Z_k	a (6-78) összefüggésben definiált dimenziómentes hossz koordináta (-)

Görög betűk:

β_k	a (6-35) egyenlet megoldása
β_n	a (6-38) egyenlet megoldása
Γ	az ún. gammafüggvény, lásd (4-5) egyenlet

δ	halomsűrűség (kg/m^3)
δ_1	az oldott anyag oldhatósági paramétere (bar$^{1/2}$)
δ_2	a szuperkritikus szén-dioxid oldhatósági paramétere (bar$^{1/2}$)
δ_D	a diffúziós réteg vastagsága (m)
δ_p	a lapnak tekintett részecske vastagsága (m)
ε	a töltet fajlagos hézagtérfogata (m^3/m^3)
η	viszkozitás ($Pa \cdot s$)
η_0	a (3-2) egyenlet egy hőmérsékletfüggő tagja
ρ_0^*	az a moláris sűrűsség érték a (3-5) egyenletben, ahol a diffúzió nullával egyenlő, állandónak vehető, értéke 1,1817 cm^3/mol
ρ_c	kritikus szén-dioxid sűrűség (kg/m^3)
ρ_f	a szuperkritikus fluidum sűrűsége (kg/m^3)
ρ_{m2}	a szén-dioxid moláris sűrűsége (mol/cm^3)
ρ_r	a redukált szén-dioxid sűrűség (kg/m^3)
ρ_s	a szilárd vázanyag sűrűsége (kg/m^3)
σ_1	a szén-dioxid molekula átmérője (m)
σ_2	az oldott anyag molekula átmérője (m)
π_1^*	dipolaritás, polarizálhatóság (-)
τ	minimális extrakciós idő (s)
ϑ	dimenziómentes idő (-)
ϑ_k	a (6-79) összefüggés szerint definiált dimenziómentes idő (-)

indexek:

I.	első szeparátor
II.	második szeparátor
c	kritikus
E	extraktor
f	fluid
kapsz	kapszaicin
kar	karotin
olaj	olaj
r	redukált
s	szilárd

1. CÉLKITŰZÉSEK

Doktori munkám célja a szuperkritikus extrakció modellezésére egy gyakorlatban jól alkalmazható módszer kidolgozása volt, mely 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. Doktori munkám az alábbi hat szakaszra tagolható:

- Irodalmi differenciálegyenletek megoldása alapján, a szuperkritikus extrakció modellezésére alkalmas számítógépes program készítése, mely a hozamgörbék és az extraktor belsejében kialakuló koncentráció profilok együttes leírására is alkalmas.
- Minél több, a modellezéshez szükséges paraméter meghatározása független módszerrel, amely lehet egyszerű, könnyen elvégezhető kísérlet, vagy empirikus egyenlet felhasználása.
- Különböző oldható anyag-tartalmú nyersanyagok feltárásának és szuperkritikus extrakciójának a vizsgálata, az extrakciós paraméterek meghatározása.
- Minta jellemzők, valamint extrakciós körülmények (szemcseméret, olajtartalom, nedvességtartalom, nyomás, hőmérséklet, extraktor térfogat, oldószeráram, segédoldószer, ultrahang) hatásának vizsgálata a modellparaméterekre.
- Egyes alapanyagok esetén az extrakciós hozamgörbék és a koncentráció profilok együttes matematikai leírása, modellparaméterek meghatározása.
- Az összkivonatok mellett az egyes komponensek extrakciójának vizsgálata, az említett komponensek hozamgörbéinek és a koncentráció profiljainak matematikai leírása, a modellparaméterek meghatározása.

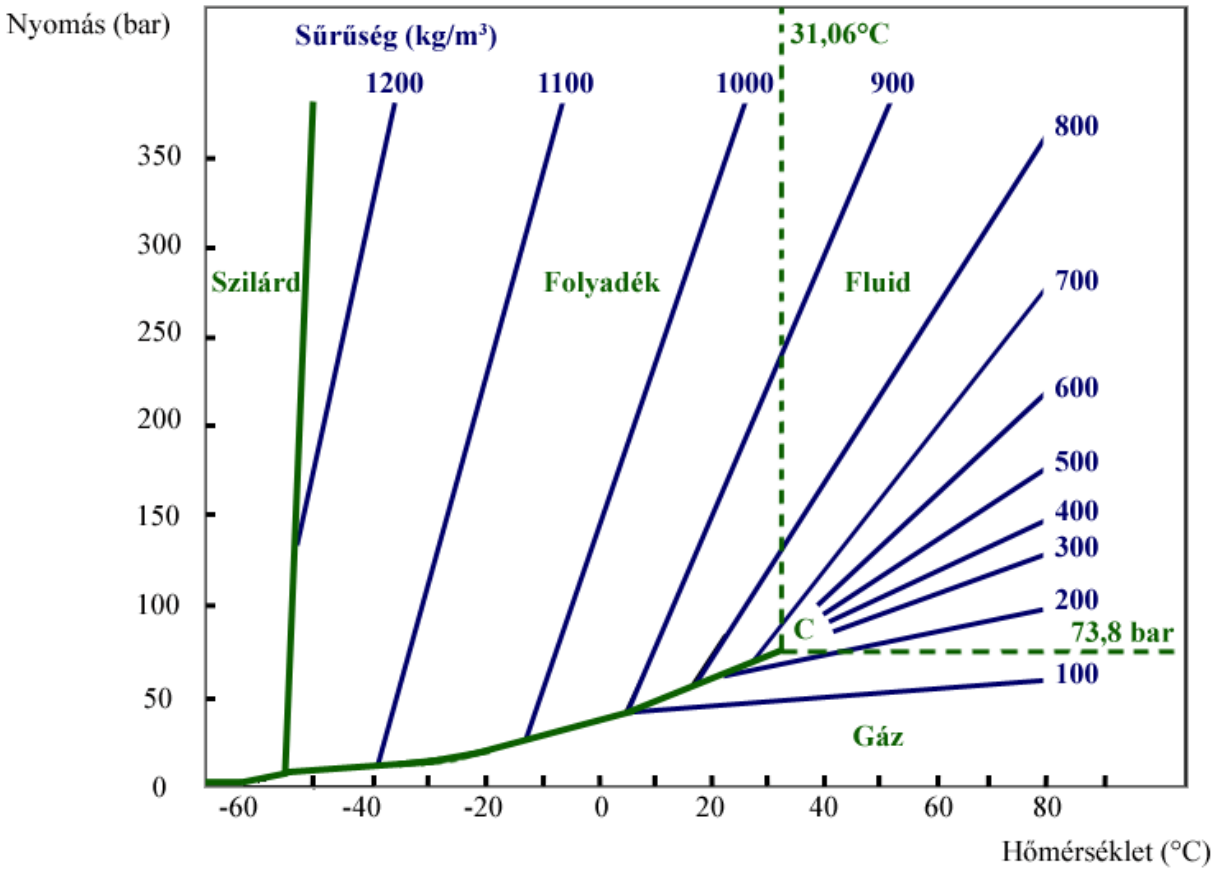
IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2. A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ ALAPJAI

2.1 A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ FIZIKAI-KÉMIAI ALAPJAI

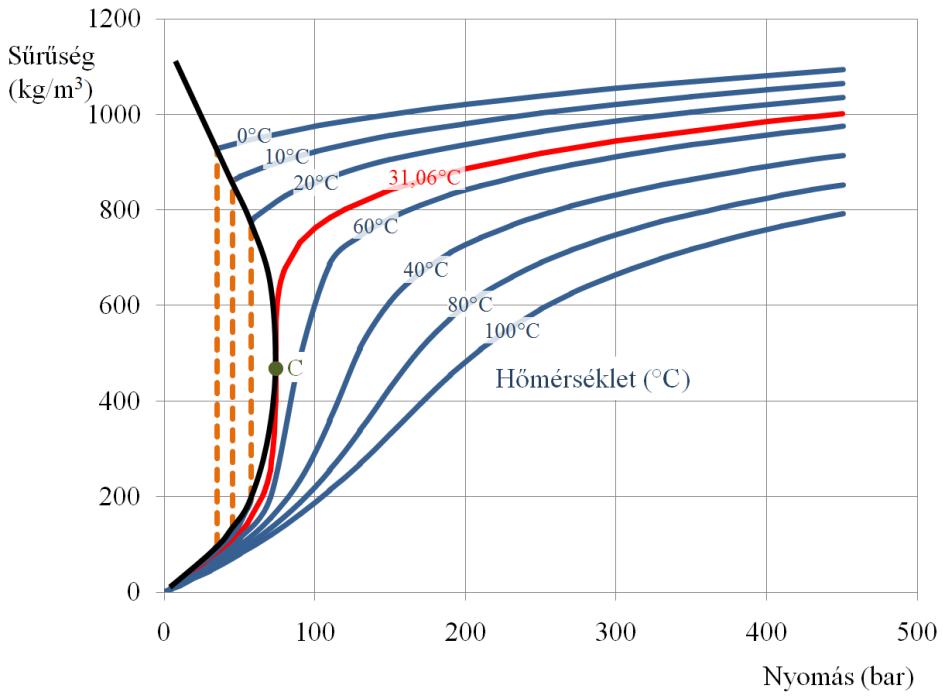
A szuperkritikus fluidum extrakció (SFE) során szilárd vagy folyékony halmazállapotú anyagokból szuperkritikus állapotú vagy más néven fluid oldószerrel vonják ki az oldható komponenseket. A kioldott anyagot általában nyomáscsökkentéssel, vagy valamilyen más módszerrel (abszorpció, adszorpció) választják el az oldószertől a művelet végén.

A p-T állapotdiagramon (2-1. ábra) megtalálhatóak az egyes halmazállapotoknak megfelelő területek. A szilárd – folyadék fázis között az olvadás, a folyadék – gáz között a forrás, míg a szilárd – gáz halmazállapot között a szublimációs görbe helyezkedik el. A kritikus ponthoz (C) tartozik az ún. kritikus hőmérséklet és nyomás érték. A kritikus értékek feletti, szaggatott vonallal határolt tartomány felel meg a fluid állapotnak. Ha a folyadék, ill. gáz halmazállapotból áthaladunk a fluid állapot határát jelző szaggatott vonalon, nem észlelünk éles halmazállapot váltást, nincs ugrásszerű változás a fizikai tulajdonságokban, mint egyéb halmazállapot változás esetén. Ez jól megfigyelhető a 2-1. ábrán feltüntetett sűrűség vonalak esetén.



2-1. ábra. A szén-dioxid p-T állapotdiagramja

A fluid fázisban a sűrűség folyamatosan nő a nyomás növelésével ellentétben a folyadék-gőz átmenetnél fellépő sűrűség szakadással (2-2. ábra). A sűrűségnek ez a folyamatos változása ad lehetőséget a szelektív extrakció, illetve szelektív szeparáció megvalósítására.



2-2. ábra. A szén-dioxid sűrűségének változása a nyomás és a hőmérséklet függvényében

A sűrűség mellett más fizikai-kémiai tulajdonságok (viszkozitás, diffúziós állandó) is azt bizonyítják, hogy a fluid állapot a gáz és a folyadék közötti átmeneti állapot. A gáz, a folyadék és a fluid állapotra jellemző sűrűség, diffúziós állandó, valamint viszkozitás értékeket a 2-1. táblázatban mutatom be.

2-1. táblázat. Gáz, fluid és folyadék állapotok fizikai-kémiai jellemzői

Fizikai-kémiai jellemzők	Gáz	Fluid	Folyadék
Sűrűség [kg/m^3]	1	200-900	1000
Diffúziós állandó [cm^2/s]	10^{-1}	10^{-3}-10^{-4}	10^{-5}
Viszkozitás [Pa·s]	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}

2.2 A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ ELŐNYEI ÉS HÁTRÁNYAI

A szuperkritikus extrakció számos előnnyel rendelkezik. A felhasznált oldószerek többsége olcsó, és a szuperkritikus állapot jellemzői miatt nyomáscsökkentéssel könnyedén elválaszthatóak a kioldott anyagtól. A nyomás és a hőmérséklet változtatásával az extrahálószer oldóképessége széles tartományban, folyamatosan változtatható, így nem csak szelektív kioldás, de szelektív szeparáció is megvalósítható. A választott oldószer kritikus hőmérsékletétől függően általában közel szobahőmérsékleten végezhetünk extrakciót, így kevésbé illékony és hőérzékeny anyagok is kivonhatóak. 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.

2.3 A SZUPERKRITIKUS ÁLLAPOTÚ SZÉN-DIOXID

Az extrakció körülményeit (nyomás, hőmérséklet) a kiválasztott oldószer kritikus nyomása és hőmérséklete határozza meg. Oldószer választás során az alábbi szempontokat kell figyelembe vennünk:

- legyen jó oldóképességű,
- könnyen hozzáférhető,
- olcsó,
- ne legyen mérgező,
- ne legyen tűzveszélyes.

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 szén-dioxidot az élelmiszeriparban régóta használják, hiszen nem lép reakcióba a kezelt anyaggal, nem tűzveszélyes és nem korrozív, továbbá nagy mennyiségben áll rendelkezésünkre, viszonylag könnyen és olcsón beszerezhető [1].

A szén-dioxid egyik hátránya, hogy elsősorban az apoláris komponenseket oldja (pl. terpének, neutrális lipidek) technológiai szempontból is elegendően nagy koncentrációban. Azonban kisegítő oldószerek (alkoholok, észterek, ketonok), megfelelő felületaktív anyagok használatával (fluorozott ammónium-karboxilát, polisziloxán), komplexképzők (tributil-foszfát, 8-hidroxi-kinolin), vagy koronaéterek hozzáadásával a szuperkritikus szén-dioxid oldóképessége jelentősen növelhető, és poláris molekulák, fémionok, valamint makromolekulák is oldhatóak [2].

2.4 A SZUPERKRITIKUS OLDÓSZEREK IPARI ALKALMAZÁSAI

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, oldószerként vagy antiszolvensként gyógyszerhatóanyagok, illetve biológiailag lebontható polimerek mikronizálására, hatóanyagok polimer vázba történő kapszulázására, valamint polimer, illetve fehérje keverékek frakcionálására és sterilizálására. A kozmetikaipar számára ugyancsak szuperkritikus extrakcióval állítják elő a zsíros, olajos anyagokat, természetes színezékeket, valamint illat anyagokat. Az eddig felsorolt ipari alkalmazásokon kívül a környezetvédelem is eredményesen alkalmazza ezt az eljárást, szennyezett talaj, szennyvíz tisztítására. A vegyiparban többek között fáradt olaj, aktív szén, katalizátor regenerálására, valamint különböző elválasztási műveletekre is sikeresen alkalmazzák a szuperkritikus extrakciót [3-7].

A szuperkritikus oldószereket alkalmazó műveletek közül az extrakció terjedt el a legjobban. A 2-2. táblázatban a világon leggyakrabban előforduló alkalmazások láthatóak egy-egy üzem jellemző kapacitását is feltüntetve [6].

2-2. táblázat A szuperkritikus extrakció nagyipari alkalmazásai [6]

Alapanyag	Extraktum	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
tojás	koleszterin	1 000
fűszerek	aroma/lecitin	100-500
gyógynövények	aktív hatóanyagok	100-500

A kivonási műveletek mellett a szuperkritikus oldószerek a mikroméretű részecskék előállításában is komoly szerepet játszanak. A mikroméretű részecskék előállítására a kicsapásos kristályosítás (GAS – Gas Anti Solvent Precipitation), porlasztva szárítás komprimált gázzal és a kicsapásos kristályosítás kombinációja (PCA – Precipitation with a Compressed Fluid Antisolvent és SEDS – Solution Enhanced Dispersion of Solids), a szuperkritikus oldat kisebb nyomású térbe történő porlasztásával való kristályosítás (RESS – Rapid Expansion of Supercritical Solution), valamint a komprimált gázzal telített olvadék expandálásával történő kristályosítás (PGSS - Particles from Gas Saturated Solution) alkalmas. Szuper- és közel kritikus fluidumokban nem vagy rosszul oldódó anyagok kristályosítására a GAS, a PCA és a SEDS eljárásokat használják, ahol a szuper- vagy közel kritikus közeg, mint antiszolvens van jelen. A legkisebb részecskeméret a RESS eljárással érhető el, amely kizárólag szuperkritikus fluidumokban oldható anyagok esetén alkalmazható. A PGSS eljárás az előbbiektől alapvetően különbözik abban, hogy ebben az esetben a mikronizálandó anyagot a komprimált gázatmoszférában megolvasztják, majd az olvadékot fúvókán keresztül expandálva nyerik a mikroméretű részecskéket [6].

A szén-dioxid mellett a szuperkritikus víznek is számos alkalmazása ismert. A víz kritikus nyomása 221,1 bar, míg kritikus hőmérséklete igen magas, 374°C. A szuperkritikus víz legjelentősebb alkalmazási területe a szuperkritikus vizes oxidáció (SCWO – Supercritical Water Oxidation). A szuperkritikus állapotú víz kiváló oldóképessége és kedvező fizikai-kémiai tulajdonságai miatt kedvező oldószer a szerves anyagok oxidációjához. A szuperkritikus vízben a szerves vegyületek és az oxigén is teljes mértékben oldódnak, így homogén fázisban, diffúziós gátlás nélkül játszódik le a reakció. A víz kritikus hőmérséklete miatt magas hőmérsékleten zajló folyamat során a reakció gyors, az oxidáció hamar és teljes mértékben végbemegy. A szuperkritikus vizes oxidációt elsősorban a szennyvíz tisztítás területén használják eredményesen szennyvíziszap kezelésére, emellett hadiipari hulladékok, veszélyes szerves anyagok megsemmisítésére, továbbá nemesfém katalizátorok regenerálására is léteznek már üzemek világszerte [8].

A szuperkritikus oldószerek alkalmazásával az oxidáción kívül más reakció típusoknál is szelektivitás, konverzió, termékstabilitás vagy éppen reakciósebesség növekedést értek el. Sikeresen alkalmaztak szuperkritikus oldószereket alkilezési, aminálási, észterezési reakciókban, izomerizáció során, Diels-Alder reakciókban, Fischer-Tropsch szintézisekben, továbbá fémorganikus és szervetlen kémiai reakciókban. Az említett reakció típusokon kívül a hidrogénezést is jelentősen megkönnyíti a szuperkritikus közeg, hiszen a hidrogén jobban

oldódik, így nagyobb az aktivitása, továbbá mivel homogén oldatban megy végbe a reakció, jobb a diffúzió [9].

A fosszilis nyersanyagok folyamatos csökkenése miatt mindinkább előtérbe kerülnek az ezeket helyettesítő megújuló nyersanyagok. A szuperkritikus vagy közel kritikus oldószereket eredményesen alkalmazzák biomassza feldolgozására. A szuperkritikus állapotú víz alkalmas a biomasszában tárolt energiát éghető gázokká (CH_4, H_2) alakítani. A szuperkritikus szén-dioxid alkalmas bioetanol gyártás során annak elválasztására a fermentléből, bár ez az eljárás egyelőre nem gazdaságos. Növényi olajok átészterezése szuperkritikus alkoholokban új biodízel előállítási technológiákat tenne lehetővé. Cellulózokat hidrolizálva szuperkritikus vízben oligomereken keresztül glükóz és fruktóz állítható elő. A mono- és oligoszacharidok tovább bontásával különböző vegyületek képződnek, melyekből értékes termékek (vegyszerek, gyógyszerek, polimerek) állíthatóak elő [10].

Napjainkban már a legkülönfélébb területeken találkozhatunk szuperkritikus oldószerek alkalmazásával. Mesterséges csont készítésénél, csontszövet zsírtalanításánál, fertőtlenítésénél, régészeti leletek kíméletes szárításánál, régi papírok öregedésének megállításánál, vagy akár talaj tisztításánál egyaránt alkalmaznak szuperkritikus oldószereket [6].

3. A SZÉN-DIOXID FIZIKAI TULAJDONSÁGAINAK SZÁMÍTÁSA

3.1 A SZÉN-DIOXID SŰRŰSÉGÉNEK SZÁMÍTÁSA

Kis acentrikus faktorral rendelkező fluidumok (Ar, CH_4, C_2H_6, Kr, N_2, Ne, O_2, Xe), akárcsak a CO_2 térfogati jellemzői jól leírhatóak a Bender állapotegyenletet alkalmazva. Ez az egyenlet 20 paramétert (a_1-a_{20}) tartalmaz, amelyek a fluidum tulajdonságaiból határozhatók meg numerikus eljárással [11].

A szuperkritikus állapotú szén-dioxid sűrűségét a (3-1) Bender állapotegyenlet numerikus megoldásával határozhatjuk meg.

$$Z_c = \frac{pM_2}{RT\rho_f} = 1 + \frac{A_1\rho_f}{R} + \frac{A_2\rho_f^{\ 2}}{R} + \frac{A_3\rho_f^{\ 3}}{R} + \frac{A_4\rho_f^{\ 4}}{R} + \frac{A_5\rho_f^{\ 5}}{R} + (A_6 + A_7\rho_f^{\ 2})\frac{\rho_f^{\ 2}}{R} \cdot e^{\frac{-\rho_f^{\ 2}}{a_{20}^2}} \quad (3\text{-}1)$$

$$A_1 = a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{T^3} + \frac{a_5}{T^4} \quad (3\text{-}1a)$$

$$A_2 = a_6 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2} \quad (3\text{-}1b)$$

$$A_3 = a_9 + \frac{a_{10}}{T} \quad (3\text{-}1c)$$

$$A_4 = a_{11} + \frac{a_{12}}{T} \quad (3\text{-}1d)$$

$$A_5 = \frac{a_{13}}{T} \quad (3\text{-}1e)$$

$$A_6 = \frac{a_{14}}{T^3} + \frac{a_{15}}{T^4} + \frac{a_{16}}{T^5} \quad (3\text{-}1f)$$

$$A_7 = \frac{a_{17}}{T^3} + \frac{a_{18}}{T^4} + \frac{a_{19}}{T^5} \quad (3\text{-}1g)$$

Ahol:

$a_1 = 9{,}2695 \cdot 10^{-3}$; $a_2 = -5{,}6387$; $a_3 = -3{,}7608 \cdot 10^2$; $a_4 = -2{,}9838 \cdot 10^5$; $a_5 = 1{,}4837 \cdot 10^7$; $a_6 = 4{,}1742 \cdot 10^{-6}$; $a_7 = 1{,}5959 \cdot 10^{-3}$; $a_8 = 1{,}1767$; $a_9 = 1{,}1034 \cdot 10^{-8}$; $a_{10} = -8{,}3435 \cdot 10^{-6}$; $a_{11} = 4{,}9083 \cdot 10^{-12}$; $a_{12} = -9{,}2096 \cdot 10^{-10}$; $a_{13} = 3{,}7029 \cdot 10^{-12}$; $a_{14} = -1{,}7365 \cdot 10^3$; $a_{15} = 1{,}1409 \cdot 10^6$; $a_{16} = -1{,}8758 \cdot 10^8$; $a_{17} = -2{,}0563 \cdot 10^{-4}$; $a_{18} = -1{,}2645$; $a_{19} = 5{,}3148 \cdot 10^2$; $a_{20} = 4{,}676 \cdot 10^2$;

a_1-a_{20}	a Bender állapotegyenlet konstansai szén-dioxid esetén,
Z_c	kompresszibilitás (-),
A_1-A_7	a Bender állapotegyenletben (3-1) szereplő hőmérséklettől függő tagok,
p	nyomás (bar),
M_2	a szén-dioxid molekulatömege (g/mol),
R	8,314 (J/(mol K)),
T	hőmérséklet (°C),
ρ_f	a szuperkritikus fluidum sűrűsége (kg/m^3).

3.2 A SZÉN-DIOXID VISZKOZITÁSÁNAK SZÁMÍTÁSA

A szuperkritikus szén-dioxid viszkozitásának számítása elengedhetetlen a folyamatok anyagátadási és hidrodinamikai viselkedésének leírásához. Az irodalomban sok, általánosan érvényes és specifikusan szén-dioxidra alkalmazható, empirikus egyenletet vetettek össze a mért kísérleti eredményekkel, gáz, folyadék és szuperkritikus tartományban egyaránt. A viszkozitás (η) számítására a (3-2) és (3-3) empirikus egyenletek használatát javasolják [12].

Altunin és Sakhabetdinov a 3-2 egyenletet javasolták [13]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(a_{21}\rho_r + a_{22}\frac{\rho_r}{T_r} + a_{23}\rho_r^{\,2} + a_{24}\frac{\rho_r^{\,2}}{T_r} + a_{25}\rho_r^{\,3} + a_{26}\frac{\rho_r^{\,3}}{T_r} + a_{27}\rho_r^{\,4} + a_{28}\frac{\rho_r^{\,4}}{T_r} \right) \qquad (3\text{-}2)$$

$$\eta_0 = T_r^{\,0,5} \cdot \left(27{,}2246461 - \frac{16{,}6346068}{T_r} + \frac{4{,}66920556}{T_r^{\,2}} \right) \qquad (3\text{-}2a)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \qquad (3\text{-}2b)$$

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{\rho_c} \qquad (3\text{-}2c)$$

a_{21}= 0,248566120; a_{22}= 0,004894942; a_{23}= -0,373300660; a_{24}= 1,22753488;
a_{25}= 0,363854523; a_{26}= -0,774229021; a_{27}= -0,0639090755; a_{28}= 0,142507049

Ahol:

η, η_0	viszkozitás ($\mu Pa \cdot s$),
T_c	a kritikus hőmérséklet (K),
T_r	a redukált hőmérséklet (-),
ρ_c	a kritikus szén-dioxid sűrűség (kg/m^3),
ρ_r	a redukált szén-dioxid sűrűség (-),
a_{21}, a_{22}, a_{23}, a_{24}, a_{25}, a_{26}, a_{27}, a_{28} az egyenlet konstansai.	

A (3-2) empirikus egyenlet alkalmas a viszkozitás meghatározására, 220 K< T <1300 K hőmérséklet-, p<1200 bar nyomástartományban.

Vesovic és munkatársai a (3-3) egyenletet javasolták a viszkozitás számítására [14]:

$$\eta = \left[(18{,}56 + 0{,}014 \cdot T) \cdot \left(\left(\frac{1}{\rho_f} \right) - 7{,}41 \cdot 10^{-4} + 3{,}3 \cdot 10^{-7} \cdot T \right) \right]^{-1} \qquad (3\text{-}3)$$

Ahol:

η	viszkozitás ($\mu Pa \cdot s$),
T	hőmérséklet (K),
ρ_f	szén-dioxid sűrűssége (kg/m^3).

3.3 DIFFÚZIÓ SZÁMÍTÁSA SZUPERKRITIKUS SZÉN-DIOXIDBAN

A szuperkritikus szén-dioxidra jellemző diffúziós tényező kísérleti és empirikus egyenleteket alkalmazó meghatározására egyaránt számos leírás található az irodalomban.

3.3.1 Öndiffúzió

Az öndiffúziós tényező (D_{22}) meghatározására a CO_2, CH_4, C_2H_2, H_2O és a D_2O vegyületekre széles hőmérséklet és nyomástartományban a (3-4) és (3-5) egyenletet javasolják [15]. Mindkét egyenlettel kapott eredmények jól (abszolút eltérés < 5%) összevethetőek a kísérletileg meghatározott adatokkal, széles nyomás és hőmérséklet tartományban. Az egyik egy empirikus egyenlet 12 illesztett paraméterrel [16], amely a sűrűség öndiffúzióra történő kiterjesztésén alapul.

$$D_{22}\rho_{m2} = A_8 + A_9\rho_{m2}\ln\rho_{m2} + A_{10}\rho_{m2} + A_{11}\rho_{m2}^{\,a_{40}} \qquad (3\text{-}4)$$

Ahol:

D_{22} a szén-dioxid öndiffúziós tényezője (cm^2/s),

ρ_{m2} a szén-dioxid moláris sűrűsége (mol/cm^3).

$$A_8 = a_{29}T^{a_{30}} \qquad (3\text{-}4a)$$

$$A_9 = a_{31} + \frac{a_{32}}{T} + a_{33}T \qquad (3\text{-}4b)$$

$$A_{10} = a_{34} + \frac{a_{35}}{T} + a_{36}T \qquad (3\text{-}4c)$$

$$A_{11} = a_{37} + a_{38}T + a_{39}T^2 \qquad (3\text{-}4d)$$

A fenti egyenlet konstansai szén-dioxid esetén:

$a_{29} = 0{,}42378$; $a_{30} = 0{,}82874$; $a_{31} = -4{,}32955\cdot10^{-3}$; $a_{32} = 0{,}74608$; $a_{33} = 0{,}63136\cdot10^{-5}$; $a_{34} = -1{,}30934\cdot10^{-2}$; $a_{35} = 2{,}26800$; $a_{36} = 0{,}19212\cdot10^{-4}$; $a_{37} = 4{,}70237$; $a_{38} = -27{,}7369\cdot10^{-3}$; $a_{39} = 35{,}9259\cdot10^{-6}$; $a_{40} = 3{,}1179$.

A másik modell a szabad-térfogat modell módosításából ered, 7 illesztendő paraméterrel [17].

$$D_{22} = 21{,}16a_{41}\left(\frac{1000RT}{M_2}\right)^{1/2}\frac{V_{m2}}{N_A\sigma_{eff}^2}\exp\left(-\frac{\gamma\rho^*}{\rho_0^*-\rho^*}-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (3\text{-}5)$$

$$\sigma_{eff} = a_{42}\left(1 + a_{43}T_r + a_{44}T_r^{\,2}\right) \qquad (3\text{-}5a)$$

$$\gamma = a_{45} + a_{46}\rho^* \qquad (3\text{-}5b)$$

$$\rho^* = \frac{N_A\sigma_{eff}^3}{V_{m2}} \qquad (3\text{-}5c)$$

Ahol:

M_2 a szén-dioxid molekulatömege (g/mol),

V_{m2} moláris térfogat (mol/cm^3),

N_A Avogadro-szám,

ρ_0^* az a moláris sűrűség érték a 3-5 egyenletben, ahol a diffúzió nullával egyenlő, állandónak vehető,

R gázállandó, értéke 8,314 (J/mol/K).

Az egyenlet konstansai szén-dioxid esetén:

$a_{41} = 2{,}5464$, $a_{42} = 0{,}49488\cdot10^{-7}$, $a_{43} = -0{,}47709$, $a_{44} = 0{,}27938$, $a_{45} = 1{,}0433\cdot10^{-6}$, $a_{46} = 0{,}22534$, $E_a = 2657{,}6$ (J/mol), $\rho_0^* = 1{,}1817$ (mol/cm^3).

3.3.2 Az oldott anyag diffúziója

Eaton és Akgerman számos anyag, előzőleg kísérletileg megmért, diffúziós tényezőjét (D_{12}) határozta meg a (3-6) empirikus egyenletet felhasználva, végtelen hígítást feltételezve [18].
Ebben az esetben a diffúziós tényező az oldott anyag (σ_1) és a szén-dioxid (σ_2) molekula átmérőjétől, molekula tömegétől (M_1, M_2), a moláris térfogattól (V_m), valamint a gömbnek feltételezett molekulák moláris térfogatától (V_{mg}) függ.

$$D_{12} = a_{47}\sqrt{T}\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^{a_{48}}\left[\frac{(M_1+M_2)}{M_1M_2}\right]^{\frac{1}{2}}\left(\frac{V_{mg}}{\sigma_{12}^2}\right)\left[\left(\frac{V_m}{V_{mg}}\right)^{\alpha} - A_{12}\right] \tag{3-6}$$

A gömbnek feltételezett molekulák moláris térfogatát (V_{mg}) a (3-6a) kifejezés adja meg:

$$V_{mg} = N_A\frac{\sigma_2^{\,3}}{2}, \text{ [19]} \tag{3-6a}$$

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1}{2}\left(1+\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) \tag{3-6b}$$

$$\alpha = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} - \frac{1}{3} \tag{3-6c}$$

$$A_{12} = \left[-0{,}2440\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^2 + 0{,}8491\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) + 0{,}6001\right]\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{-0{,}03587} \tag{3-6d}$$

Ahol:

D_{12}	a diffúziós tényező (m^2/s),
σ_1	az oldott anyag molekula átmérője (m),
σ_2	a szén-dioxid molekula átmérője (m),
N_A	az Avogadro-szám,
M_1	az oldott anyag molekulatömege (kg/mol),
M_2	a szén-dioxid molekulatömege (kg/mol).

$$a_{47} = 4{,}486599\cdot 10^{-29}\left(\frac{m}{s}\sqrt{\frac{g\,g\,mol}{K}}\right),\ a_{48} = 1{,}7538.$$

Catchpole és munkatársai az öndiffúzió és a diffúzió számítására az (3-7) összefüggéseket javasolják [20]:

$$\left(\frac{D_{22}\rho_r}{D_cT_r}\right) = 1, \text{ amikor a redukált } (\rho_r) \text{ sűrűség kisebb, mint 0,4, valamint} \tag{3-7a}$$

$$\left(\frac{D_{22}\rho_r}{D_cT_r}\right) = \left(\frac{\rho_r^{1/3} - 0{,}4358\rho_r}{0{,}5642}\right), \text{ amikor } 0{,}4<\rho_r<2{,}5. \tag{3-7b}$$

Ahol:

D_{22}	az öndiffúziós tényező (cm^2/s),
D_c	az öndiffúziós tényező a kritikus pontban, mely az (3-7c) kifejezésből számítható:

$$D_c = \frac{\left(4{,}30\cdot 10^{-7}M_2^{\,1/2}T_c^{\,0.75}\right)}{V_d^{2/3}\rho_c} \tag{3-7c}$$

ρ_r	a redukált sűrűség (-),
T_r	a redukált hőmérséklet (-),

T_c kritikus hőmérséklet (K),
ρ_c kritikus sűrűség (kg/m^3),
V_d a diffúziós térfogat (m^3/mol).

A diffúziós térfogatokat (V_d) az irodalomból vehetjük [21-22], amelynek értéke CO_2 esetén $2{,}69 \cdot 10^{-5}$ m^3/mol [22].
Catchpole és munkatársai a két komponensre vonatkozó diffúziós tényező számítására az öndiffúziós tényezőből, a (3-7d) összefüggést javasolják [20]:

$$D_{12} = 2{,}83 D_{22} \left(A_{14} / A_{13} \right) \tag{3-7d}$$

$$A_{13} = \frac{\left(1 + \left(V_{c1} / V_{c2}\right)^{1/3}\right)^2}{\left(1 + M_2 / M_1\right)} \tag{3-7e}$$

$$A_{14} = 0{,}664 A_{13}^{0{,}17},\ 2 < A_{13} < 10 \tag{3-7f}$$

V_{c1} az oldott anyag kritikus térfogata (m^3/mol), amely a Jobacks összefüggéssel becsülhető [21],
V_{c2} a szén-dioxid kritikus térfogata (m^3/mol).

3.4 AZ OLDHATÓSÁG BECSLÉSE EMPIRIKUS EGYENLETEKKEL

Különböző molekulák oldhatósága szuperkritikus oldószerekben empirikus egyenletek használatával becsülhető.
Az oldhatóság számítását célzó irodalom nagy része kétkomponensű (egy oldott anyag, egy oldószerben) rendszerekről szól, míg összetett komponensek oldódásával sokkal ritkábban foglalkoznak. Köztudott, hogy segédoldószer hozzáadásával, nagymértékben növelhető a szén-dioxid oldóképessége. Ehhez hasonlóan, ha keverék rendszerek oldódását vizsgáljuk, egyes komponensek oldódása nagymértékben nőhet kétkomponensű rendszerben történő oldódásához képest, ugyanis minden a szuperkritikus fluid fázisban jelenlévő oldott anyag segédoldószerként (entrainer) viselkedik. Ezt a koszolvens hatást a koszolvenssel elért és a tiszta oldószerben mért oldhatóság arányaként definiálják [23].
Az oldhatóság empirikus meghatározására sok egyenlet található az irodalomban [24].
Chrastil szerint az oldott anyag oldhatósága szuperkritikus állapotú szén-dioxidban a sűrűségtől és a hőmérséklettől függ. A Chrastil modell azon a feltevésen alapul, hogy a kapcsolat a szuperkritikus oldószer és az oldott anyag molekulái között egy szolvatált komplex formájában jön létre. Chrastil a (3-8) egyenletet javasolta [25]:

$$\frac{y^*}{\rho_f} = \rho_f^{\,a_{48}} \exp\left(\frac{a_{49}}{T} + a_{50} \right) \tag{3-8}$$

Ahol:

a_{48} a szolvatált komplexben a CO_2 molekulák száma,
a_{49} konstans, mely az oldott anyag párolgási és az oldódási entalpiájától függ,
a_{50} konstans, mely az oldott anyag molekulatömegétől függ,
y^* az oldhatóság (kg/kg),
ρ_f a szén-dioxid sűrűsége (kg/m^3).

A Chrastil egyenletet logaritmikus formában megadva:

$$\ln \frac{y^*}{\rho_f} = a_{51} + \frac{a_{52}}{T} + a_{53} \ln \rho_f \tag{3-9}$$

Ahol:

a_{51}-a_{53} konstansok rendre megfelelnek a (3-8) összefüggés a_{48}-a_{50} konstansainak.

Az összefüggés konstansait kísérleti oldhatóság adatokból becsülhetőek.

A Chrastil egyenletet del Valle és Aguilera módosította, egy tagot hozzáadva a következő egyenlethez jutottak [26]:

$$\ln\frac{y^*}{\rho_f} = a_{54} + \frac{a_{55}}{T} + a_{56}\ln\rho_f + \frac{a_{57}}{T^2} \tag{3-10}$$

Ahol:

a_{54}-a_{57}	konstansok,
ρ_f	a szén-dioxid sűrűsége (kg/m^3).

Növényi olajok oldhatóságának számítására szuperkritikus szén-dioxidban a (3-11) egyenletet javasolták.

$$\ln\frac{y^*}{\rho_f} = 40{,}361 - \frac{18708}{T} + 10{,}724\cdot\ln\frac{\rho_f}{1000} + \frac{2186840}{T^2} \tag{3-11}$$

Yu egyenlete: az oldhatóságot az oldott anyag mól frakciójában adja [27]:

$$\ln y_{m1} = a_{58} + a_{59}p + a_{60}p^2 + a_{61}pT(1-y_{m1}) + a_{62}T + a_{63}T^2 \tag{3-12}$$

Ahol:

y_{m1}	az oldott anyag mól frakciója,
p	nyomás (bar),
a_{58}-a_{63}	konstansok.

Gordillo és munkatársai egy hasonló empirikus egyenletet javasoltak [28]:

$$\ln y_{m1} = a_{64} + a_{65}p + a_{66}p^2 + a_{67}pT + a_{68}T + a_{69}T^2 \tag{3-13}$$

Ahol:

a_{64}-a_{69}	konstansok.

Ziegler és Eckert az oldódás modellt alkalmazta, ami a hagyományos oldódási elven alapul kiegészítve egy oldhatóság növekedési faktorral szuperkritikus oldószerekre [29]:

$$\ln E_{old} = a_{70}\left[\frac{V_{m1}\left(2\delta_2\delta_1 - \delta_2^2\right)}{RT} - \ln\left(1 - \frac{\delta_2^2}{p_1^s}\right)\right] + a_{71} \tag{3-14}$$

$$E_{old} = \frac{py_{m1}}{p_1^s} \tag{3-14a}$$

Ahol:

E_{old}	az oldhatóság növekedési faktor (-),
p_1^s	az oldott anyag szublimációs nyomása (bar),
V_{m1}	az oldott anyag moláris térfogata (cm^3/mol),
δ_1	az oldott anyag oldhatósági paramétere (bar$^{1/2}$),
δ_2	a szuperkritikus szén-dioxid oldhatósági paramétere (bar$^{1/2}$),
R	az univerzális gázállandó (J/(mol K)),
a_{70}	modell konstans,
a_{71}	modell konstans.

Bush és Eckert egy lineáris oldódási energia összefüggést javasolt a növekedés mértékének meghatározására szuperkritikus oldószerekre [30]:

$$\ln E_{old} = -1{,}04 + 5{,}14V_x - 2{,}88T_rV_x + 1{,}16\rho_r + 0{,}52\rho_r\pi_1^* - 0{,}11\rho_r$$
$$+ 0{,}83T_rH_{eff}^s - 0{,}22\rho_rH_{eff}^s + 0{,}70\rho_rH_{eff}^b \tag{3-15}$$

Ahol:

V_x	a McGowen féle oldott anyag valódi térfogat (-),

T_r	redukált hőmérséklet (-),
ρ_r	redukált sűrűség (-),
π_1^*	dipolaritás, polarizálhatóság (-),
H_{eff}^s	effektív hidrogénkötés savasság (-),
H_{eff}^b	effektív hidrogénkötés bázikusság (-).

Jouyban és munkatársai megvizsgálták az irodalomban fellelhető kísérleti oldhatóság adatokat, valamint a feljebb bemutatott empirikus egyenleteket és a (3-16) egyenletet fejlesztették ki:

$$\ln y_{m1} = a_{72} + a_{73}p + a_{74}p^2 + a_{75}\cdot pT + \frac{a_{76}T}{p} + a_{77}\ln\rho_f \qquad (3\text{-}16)$$

Ahol:

ρ_f	a szén-dioxid sűrűsége (g/cm^3),
a_{72}-a_{77}	konstansok.

106 publikált oldhatósági adatot vizsgálva, ez az egyenlet írta le a legkisebb hibával a mért adatokat [24].

3.5 AZ ANYAGÁTADÁSI TÉNYEZŐ SZÁMÍTÁSA

Az extrakció során a fluid fázisra jellemző anyagátadási tényező (k_f) meghatározható a diffúziós tényező (D_{12}) ismeretében a Sherwood összefüggést alkalmazva, amely egy összefüggést jelent a *Sh*, a *Re* és a *Sc* dimenziómentes számok között. Az irodalomban különböző Sherwood összefüggések illeszkedését vizsgálták kísérleti eredményekre, melyek mindössze a konstansokban és kitevőkben térnek el egymástól [31-36].

Sherwood összefüggések:

$Sh = 0{,}82\,\mathrm{Re}^{0{,}66}\,Sc^{0{,}3333}$ (Catchpole, 1993.) [31] (3-17a)

$Sh = 0{,}38\,\mathrm{Re}^{0{,}83}\,Sc^{0{,}3333}$ (Tan és munkatársai, 1988.) [32] (3-17b)

$Sh = 0{,}206\,\mathrm{Re}^{0{,}8}\,Sc^{0{,}3333}$ (Puiggene és munkatársai, 1997.) [33] (3-17c)

$Sh = 0{,}2548\,\mathrm{Re}^{0{,}5}\,Sc^{0{,}3333}$ (King és munkatársai, 1997.) [34] (3-17d)

$Sh = 2 + 1{,}1\,\mathrm{Re}^{0{,}6}\,Sc^{0{,}3333}$ (Wakao és Funazkri, 1978.) [35] (3-17e)

$Sh = 1{,}309 - 0{,}258\,\mathrm{Re}^{-0{,}023}\,Sc^{0{,}463}$ (Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.) [36] (3-17f)

$Sh = 1{,}661 - 0{,}517\,\mathrm{Re}^{-0{,}014}\,Sc^{0.333}$ (Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.) [36] (3-17g)

$Sh = 0.541 - 0.133\,\mathrm{Re}^{0.5}\,Sc^{0.3333}$ (Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.) [36] (3-17h)

$Sh = 3{,}173\,\mathrm{Re}^{-0{,}06}\,Sc^{-0{,}85}$ (Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.) [36] (3-17i)

$Sh = 0{,}085\,\mathrm{Re}^{-0{,}298}\,Sc^{0{,}333}$ (Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.) [36] (3-17j)

$Sh = 0{,}135\,\mathrm{Re}^{0{,}5}\,Sc^{0{,}33}$ (Mongkholkhajornsilp és munkatársai, 2005.) [36] (3-17k)

Ahol:

$Sh = \frac{k_f d_{sv}}{D_{12}}$ Sherwood szám (-), (3-18)

$Re = \frac{d_{sv} \rho_f u_s}{\eta}$ Reynolds szám (-), (3-19)

$Sc = \frac{\eta}{\rho_f D_{12}}$ Schmidt szám (-), (3-20)

u_s	az üres oszlopra vonatkozó áramlási sebesség (m/s),
k_f	anyagátadási tényező a fluid fázisban (m/s),
d_{sv}	a kiindulási anyag felületi-térfogati szemcseméret (m),
ρ_f	a szuperkritikus fluidum sűrűsége (kg/m^3),
D_{12}	az oldható komponensek diffúziós tényezője az oldószerben (m^2/s),
η	viszkozitás ($Pa \cdot s$).

4. APRÍTOTT NÖVÉNYI ANYAGOK JELLEMZÉSE

4.1 SZEMCSEMÉRET-ELOSZLÁS MEGHATÁROZÁSA

Az extrakció sebessége nagymértékben függ az anyagátadási felülettől, így az extrakciós kísérletek előtt a mintákat szinte kivétel nélkül minden esetben aprítják. Egy darált minta szemcseméret-eloszlását az aprítógép rés-, illetve rostamérete határozza meg. A szemcseméret-eloszlás leírására a Rosin-Rammler-Bennett (RRB) eloszlás jól alkalmazható [37-40].
A modell szerint a szitamaradvány (adott d lyukméretű szitán fennmaradó hányad) a következő függvénnyel írható le.

$$L = 100 \exp\left[-\left(\frac{d}{d_0} \right)^n \right] \tag{4-1}$$

Ahol:

L	a szitamaradvány-összeg (%), amely a szitálási eredményekből számítható,
d	szita lyukméret (mm),
d_0	a jellemző szemcseméret (mm), amelyhez L=36,8 % szitamaradék tartozik,
n	az egyenletességi tényező (-).

A (4-1) egyenletet kétszer logaritmálva a (4-2) egyenlethez jutunk.

$$\ln\left(-\ln\left(\frac{L}{100} \right) \right) = n \cdot \ln d - n \cdot \ln d_0 \tag{4-2}$$

Ha a mért (L, d) pontokból számított $\left(\ln\ln\frac{100}{L}; \ln d \right)$ pontokat ábrázoljuk, és az ábrázolt pontokra egyenest illesztünk, az illesztett egyenes meredekségéből és tengelymetszetéből a szemcseméret-eloszlás paraméterei könnyedén meghatározhatóak.
A szemcseméret-eloszlás sűrűségfüggvénye a (4-3) egyenlettel írható le az eloszlás paramétereinek ismeretében.

$$f(d_p) = \left(\frac{n}{d_0} \right) \cdot \left(\left(\frac{d_p}{d_0} \right)^{n-1} \right) \cdot \exp\left(-\left(\frac{d_p}{d_0} \right)^n \right) \tag{4-3}$$

Ahol:

d_p	a szemcseméret (mm).

4.2 FAJLAGOS FELÜLET MEGHATÁROZÁSA

Az egyenletességi tényező (n) és a jellemző szemcseméret (d_0) ismeretében a gyakorlati számításokhoz hasznos ún. „felületi-térfogati” átlagos átmérő (d_{sv}) a (4-4) összefüggéssel számítható:

$$d_{sv} = \frac{1}{\frac{1}{d_0} \Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \tag{4-4}$$

Ahol:

Γ	az ún. gammafüggvény.

$$\Gamma(G) = \int_0^\infty e^{-I} I^{G-1} dI \tag{4-5}$$

amelynek természetes alapú logaritmusát ($\ln\Gamma$) az Excel számítja.

Ebből a szilárd anyag térfogatára vonatkoztatott fajlagos felület (a_p) a részecskéket gömbnek feltételezve a (4-6) egyenlettel,

$$a_p = \frac{6}{d_{sv}} \tag{4-6}$$

amíg a töltettérfogatra vonatkoztatott fajlagos felület a (4-7) összefüggéssel számítható.

$$a_t = \frac{6}{d_{sv}}(1-\varepsilon) \tag{4-7}$$

5. A PARAMÉTEREK HATÁSA A SZUPERKRITKUS EXTRAKCIÓRA

5.1 A MINTA ÉS TÖLTET JELLEMZŐK, VALAMINT A MINTA ELŐKÉSZÍTÉS HATÁSA

A minta-, illetve a töltetjellemzők (szemcseméret, szárazanyag-tartalom, olajtartalom, fajlagos felület, sűrűség, halomsűrűség, fajlagos hézagtérfogat, töltettérfogat) nagymértékben befolyásolják az extrakció sebességét. A minta megfelelő előkészítésével (őrlés, roncsolás, feltárás, szárítás) az említett jellemzők egy része kedvezően befolyásolható.

A szemcseméret hatását [32, 36, 41] és a minta előkészítés hatását [42-44] számos szerző vizsgálta. Az extrakció sebessége és az elérhető hozam egyaránt alacsonynak bizonyult roncsolatlan növényi anyagok extrakciója során. A szemcsék méretének csökkentése, ami a fajlagos felületet növekedését eredményezi (lásd 4-6 egyenlet), elengedhetetlen a nagy extrakciós sebesség és magas hozam eléréséhez.

Az átlagos szemcseméret, illetve a nedvességtartalom hatását vizsgálták del Valle és munkatársai. A szemcseméret csökkentésével az extrakció sebessége növekedett, így finomra őrölt részecskék esetén a szükséges extrakciós idő rövidebb volt. Kísérleteik során a minta nedvességtartalmának növelése, az extrakciós hozam növekedéséhez vezetett, amelyet azzal magyaráztak, hogy a nedvességtartalom, mint segédoldószer vesz részt az extrakcióban [45-46].

Igaz a szemcseméret csökkentése növeli az extrakció hatékonyságát, azonban túl kicsi szemcseméret alkalmazása sem kedvező, hiszen ebben az esetben az apró szemcsék dugókat, zárakat képeznek a töltetben, amely jelentősen megnöveli a nyomásesést az extraktorban, továbbá oldószer csatornák kialakulásához vezet. A csatornák képződése nagymértékben rontja az extrakció hatékonyságát, hiszen ebben az esetben az oldószer nem járja át teljes egészében a töltetet.

Az említett hatások nem csak kicsi szemcseméret esetén, de túl nagy extraktor térfogat (töltettérfogat) esetén is felléphetnek, csökkentve az extrakció hatékonyságát, azonban az extrakció végső hozamára a töltettérfogatnak nincs hatása, ha az extrakciót elegendő ideig végezzük. Jarén-Galán és munkatársai vizsgálták az extrakciós berendezés méretének hatását, de a végső hozamban jelentős eltérést nem tapasztaltak 50, 100 és 200 L extrakciós térfogat esetén [47].

A minta feltárása az extraktoron belül is megvalósítható. Erre az egyik megoldás az ultrahang alkalmazása. Ilyenkor az extraktor belsejében elhelyezett generátor által létrehozott ultrahang végzi a sejtek roncsolását, növelve az extrakció hatékonyságát. Számos szerző bizonyította, hogy az ultrahang alkalmazása segíti a szuperkritikus extrakciót. Riera és munkatársai [48] mandula olaj extrakciója során a hozam 20 %-os, míg Balachandran és munkatársai [49] csípős komponensek gyömbérből történő kinyerése során 30 %-os hozamnövekedést értek el ultrahang alkalmazásával a hagyományos szuperkritikus extrakcióval elért hozamhoz képest. Hu és munkatársai rámutattak, hogy enyhébb extrakciós körülményeket alkalmazva is 14 %-kal nagyobb hozam érhető el ultrahang alkalmazásával *Coix lachryma-jobi* L. magvainak extrakciója során [50].

5.2 AZ EXTRAKCIÓS KÖRÜLMÉNYEK HATÁSA

Az elérhető hozam, valamint az adott hozam eléréséhez szükséges idő nagymértékben függ a komponensek oldhatóságtól szuperkritikus oldószerekben. Ahogy azt a 3.4 fejezetben bemutattam, különböző anyagok oldhatósága az oldószer sűrűségének és hőmérsékletének függvénye. A szuperkritikus szén-dioxid sűrűsége és emiatt oldóképessége az extrakció nyomását és hőmérsékletét változtatva széles tartományban módosítható.

Perva-Uzunalic és munkatársai az extrakciós nyomás és hőmérséklet hatását vizsgálták paprika minta extrakciója során. Azt tapasztalták, hogy az extrakciós hozam nőtt a nyomás növelésével (100-400 bar) állandó hőmérsékleten, valamint a hőmérséklet növelésével (40, 60 és 80°C) állandó nyomáson [51]. Daood és munkatársai ugyancsak az extrakciós nyomás (100-400 bar) és hőmérséklet (35-55°C) hatását vizsgálták. A nyomást növelve állandó hőmérsékleten, a szuperkritikus szén-dioxid oldóképességének növekedését tapasztalták [52].

Az extrakció kezdeti szakaszában az extrakció sebességét elsősorban a komponensek oldhatósága határozza meg. Növelve az oldószer térfogatáramát növelhető az extrakciós sebesség, azonban túl nagy térfogatáramot alkalmazva a kontaktidő rövidsége miatt a szén-dioxid nem éri el az oldhatóságnak megfelelő telítési koncentrációt, így az oldószeráram további növelésének nincs értelme.

Az oldószer lineáris sebességének hatását is vizsgálták del Valle és munkatársai Jalapeno paprika extrakciójára 120 és 320 bar nyomást alkalmazva, 40°C-on. Az oldószeráram növelésével az extrakciós sebesség is jelentősen növekedett 120 bar nyomáson, azonban 320 bar nyomáson az oldószeráram hatása elhanyagolható volt [45]. Egy másik munkájukban a nyomás (220-500 bar) és a hőmérséklet (35-65°C) hatását vizsgálták pelletezett Jalapeno paprika extrakciójára. Azt tapasztalták, hogy a nyomásnak 290 bar felett már nem volt jelentős hatása a hozamra 45°C-on, míg 360 bar nyomáson az extrakciós sebesség növekedett a hőmérséklet növekedésével [46].

Az extrakciós nyomás és hőmérséklet megválasztása az extrakció kezdeti sebességén kívül, az extraktum összetételét is befolyásolja, hiszen az extraktum általában számos komponensből áll, amelyek oldhatósága más és más a szuperkritikus oldószerben.

A paprika kivonat piros színét, zsírsavakkal részlegesen észterezett, lipofil karotenoidok adják, melyek közül a fő szín komponens a kapszantin, míg csípős ízét különböző amidok okozzák, melyeket gyűjtő néven kapszaicinoidoknak nevezünk [53].

A nyomás (220-250 bar) és a hőmérséklet (35-65°C) hatását vizsgálták del Valle és munkatársai a kivonat kapszaicinoid- és karotenoid-tartalmára. Azt tapasztalták, hogy a színezékek kihozatala 45°C hőmérsékleten a nyomás növekedésével emelkedett, míg 360 bar nyomáson a hőmérséklet emelkedésével csak enyhe emelkedést észleltek. Az extrakciós kísérletek során az extraktumban elért kapszaicinoid koncentráció állandó maradt [45].

Perva-Uzunalic és munkatársai szintén a nyomás (100-400 bar) és a hőmérséklet (40-80°C) hatását vizsgálták a kivonatok kapszaicinoid és a karotenoid-tartalmára. Az extrakciót 100 bar nyomáson végezve, 40°C-on a teljes kapszaicinoid-tartalom 66 %-át és a teljes színezéktartalom 26 %-át, míg 80°C-on a teljes kapszaicinoid-tartalom 86 %-át és a teljes színezéktartalom 34 %-át nyerték ki. Ehhez képest 400 bar nyomáson és 40°C hőmérsékleten végezve az extrakciót a teljes kapszaicinoid-tartalom 96 %-a, és a teljes színezéktartalom 80 %-a nyerhető ki [51].

Jarén-Galán és munkatársai az extrakciót két lépcsőben valósították meg. Az első lépcsőben kíméletes extrakciós körülményeket (40°C, 140 bar), míg a második lépcsőben megemelt extrakciós nyomást (410 vagy 480 bar) alkalmaztak. Ennek következtében az extraktum az első lépcsőben egy alacsony színezéktartalmú, míg a második lépcsőben egy főkomponensként színezéket tartalmazó frakció volt [47].

Škerget és munkatársai azt tapasztalták, hogy a szén-dioxid szelektivitása jobb alacsony hőmérsékleten. Amíg az aroma komponensek extrakciójához 150 bar extrakciós nyomás az ideális, addig a színezékek extrakciójához nagyobb, 400 bar extrakciós nyomást javasoltak [53].

A komponensek szétválasztása nem csak egymást követő extrakciós lépésekben oldható meg. Több szeparátort alkalmazva, a szeparátorokban eltérő körülményeket (nyomás, hőmérséklet)

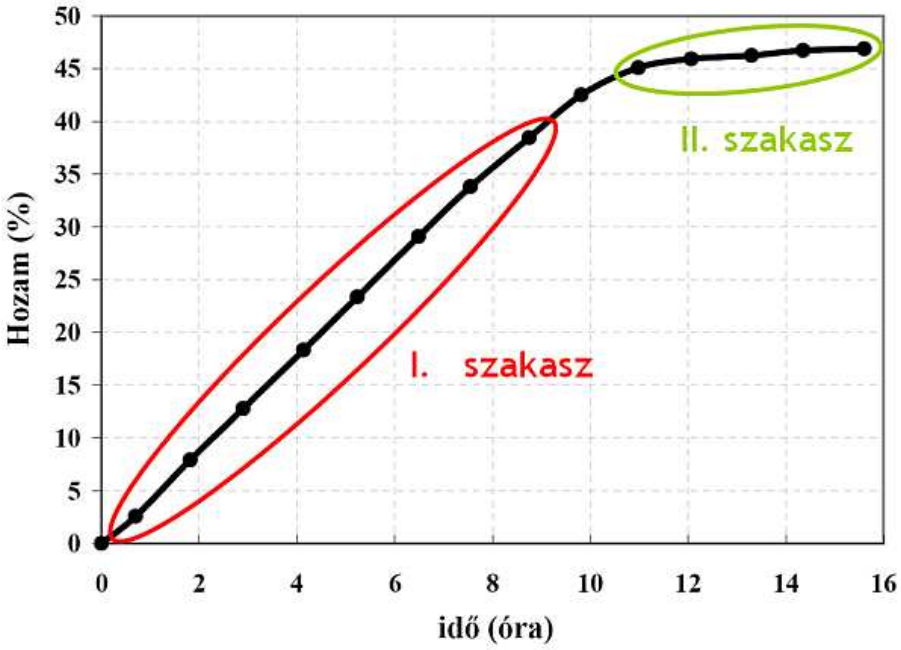
beállítva, az egyes komponensek az oldhatóságuk szerint szétválaszthatóak. Simándi és munkatársai a hagyma és az oregánó olaj frakcionált szeparációját valósították meg [54-55].

A szén-dioxid oldóképessége azonban nem csak a nyomás és hőmérséklet változtatásával javítható. Ahogy azt már az előző fejezetekben is említettem, nagymértékben növelhető segédoldószerek (entrainer, koszolvens) adagolásával, amely gyorsabb extrakciós folyamatot eredményez. Ebben az esetben nem csak az oldott komponensek mennyisége változik a szén-dioxidban, hanem a segédoldószer polaritásától függően az összetétel is. Rónyai és munkatársai kukoricacsíra extrakcióját végezték el különböző mennyiségű segédoldószer (0; 2,5; 5; 7,5 és 10 % etil-alkohol) adagolásával. Azt tapasztalták, hogy bár a végső hozam nem változott, a fajlagos szén-dioxid felhasználás jelentősen csökkent az etil-alkohol mennyiségének növelésével, és emellett a kinyert olaj és maradék fehérjék összetétele is eltért [56].

6. MATEMATIKAI MODELLEK A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ LEÍRÁSÁRA

Amint azt az előző fejezetben bemutattam a szuperkritikus extrakciót számos paraméter befolyásolja. Az anyagátadási modellek felhasználásával lehetőségünk nyílik az adott kivonási feladathoz szükséges extrakciós paraméterek (oldószeráram, nyomás, hőmérséklet, szemcseméret, extrakciós idő) tervezésére. Az anyag-megmaradási egyenletekből származó matematikai modellek, lehetővé teszik az extrahált anyag mennyiségének meghatározását az idő függvényében, a töltet maradék koncentrációját egy adott időpillanatban a hely függvényében, vagy akár egy tetszőleges helyen az idő függvényében.

A szuperkritikus extrakciós hozamot ábrázolva az extrakciós idő függvényében minden esetben hasonló alakú görbét nyerünk. A 6-1. ábrán egy általános extrakciós hozamgörbét mutatok be.



6-1. ábra. Egy általános extrakciós hozamgörbe

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.

6.1 EGYSZERŰSÍTETT MODELL

Ha a belső diffúzió a sebesség-meghatározó részfolyamat, célszerű a mérlegegyenletet a szilárd anyagra felírni. Feltételezve, hogy az extrakció sebessége arányos a vázanyagban maradt oldható anyag koncentrációjával (lineáris modell) az első-rendű reakciók analógiájára felírható [57]:

$$\frac{dx}{dt} = -kx \qquad (6\text{-}1)$$

Ahol:

x az oldható anyag koncentrációja a szilárd anyagban (kg/kg),

t az extrakciós idő (s),
k a látszólagos sebességi együttható (1/s).

A (6-1) egyenlet integrálásával a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{x}{x_0} = e^{-kt} \tag{6-2}$$

Ahol:

x_0 az oldható anyag koncentrációja a szilárd fázisban az extrakció kezdetén (kg/kg).

Megszorozva a (6-2) egyenletben szereplő számlálót és nevezőt a szilárd anyag mennyiségével (m_s) és kifejezve az extrakciós hozamot:

$$\frac{m_s x}{m_s x_0} = e^{-kt} \tag{6-3}$$

$$\frac{m_s x_0 - m_s x}{m_s x_0} = 1 - e^{-kt} \tag{6-4}$$

Az extrakciós hozamot a kezdeti szárazanyagra (m_s kg drog) szokták vonatkoztatni, és mivel az extraktum mennyiségét szokták mérni, Y-nal jelölik (az angol „yield” szóból):

$$Y_E = x_0\left(1 - e^{-kt}\right) = Y_V\left(1 - e^{-kt}\right) \tag{6-5}$$

Ahol:

Y_E a t idő alatt a fluid fázissal kihozott anyag mennyisége (kg kivonat/kg szárazanyag),
x_0 az oldható anyag kezdeti mennyisége, amely megegyezik a végtelen idejű extrakcióval elérhető hozammal (Y_V) (kg kivonat/kg szárazanyag),
k a sebességi vagy anyagátadási koefficiens (1/s),
t az extrakció ideje (s).

Nem egynemű hatóanyagok (pl. illóolaj és viaszos komponensek) kinyerésénél az extrakciós hozam a kétféle anyag extrakciójának összegeként írható fel:

$$Y_E = x_{01}[1 - \exp(-k_1 t)] + x_{02}[1 - \exp(-k_2 t)] \tag{6-6}$$

ahol az 1 index a nem illó, a 2 index pedig az illó komponensek extrakciós modellparamétereit jelöli.

Nagy mennyiségű, egynemű hatóanyagok (pl. zsíros olajok az olajos magvakban) jelentős része a növény aprításakor a részecskék felületére kerül, így belső diffúziós gátlás nélkül, könnyen feloldódik az áramló oldószerben. Az extraktort elhagyó oldószerben a hatóanyag koncentráció a kivonás elején mindaddig állandó marad, amíg elegendő van belőle a szilárd szemcsék külső felületén. Ez a koncentráció a töltet szerkezetétől és az oldószer tartózkodási idejétől függ. Elegendően nagy tartózkodási idő esetén elérheti a telítési (az adott nyomáshoz és hőmérséklethez tartozó egyensúlyi) értéket. Az extrakciós hozam a következő modellel írható le:

$$Y_E = y^* \frac{\dot{m}_f}{m_s} t, \qquad \text{ha } \frac{\dot{m}_f}{m_s} t \le \frac{q x_0}{y^*} \tag{6-7a}$$

$$Y_E = q x_0 + (1-q) x_0 \{1 - \exp[-k_k (\frac{\dot{m}_f}{m_s} t - \frac{q x_0}{y^*})]\}, \qquad \text{ha } \frac{\dot{m}_f}{m_s} t > \frac{q x_0}{y^*} \tag{6-7b}$$

Ahol:

q felületen lévő könnyen oldható anyaghányad (-),
y^* látszólagos oldhatóság az adott áramlási sebességnél (kg olaj/kg CO_2),
$\dot{m}_f$ oldószeráram (kg/s),

m_s	szilárd anyag tömege (kg),
x_0	kezdeti koncentráció (kg/kg),
t	idő (s),
k_k	kinetikai paraméter (kg szárazanyag/kg szén-dioxid).

6.2 ANYAGMÉRLEGBŐL KIINDULÓ MODELLEK

Az anyagmérlegből kiinduló modellek általában egyszerűsítésekkel élnek. Amennyiben az extraktum egyetlen komponensből áll; a töltet hossza mentén a diffúzió elhanyagolható; a hőmérséklet, nyomás, oldószersűrűség, a szemcsék mérete a töltet minden pontjában azonos; tiszta oldószer lép be az extraktorba; továbbá az oldható anyag eloszlása a szemcsékben egyenletes, akkor az alábbi anyagmérleg írható fel a fluid (6-8a), illetve a szilárd (6-8b) fázisra:

$$J = \rho_f \varepsilon \left(\frac{\partial y}{\partial t} + u_i \frac{\partial y}{\partial h} \right) \tag{6-8a}$$

$$J = -\rho_s (1-\varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} \tag{6-8b}$$

Feltételezve, hogy a fluid fázisban nincs oldott anyag felhalmozódás $\frac{\partial y}{\partial t} = 0$, valamint az extrakció egyenletes a töltött ágy mentén $\frac{\partial y}{\partial h} = konst.$, Papamichail és munkatársai az alábbi két egyszerűsített modellt kapták [58]:

I. egyszerűsített modell:

$$Y_E = x_0 \left(1 - \exp\left[-A_{15} K (1 - A_{16}) t\right]\right) \tag{6-9}$$

Ahol:

$$A_{15} = a_t k_f \rho_f \frac{1}{\rho_s (1-\varepsilon)} \tag{6-10}$$

$$A_{16} = \frac{A_{15}}{\frac{\dot{m}_f}{m_s} - A_{15}} \tag{6-11}$$

a_t	a töltetre jellemző fajlagos felület (m^2/m^3),
k_f	az anyagátadási tényező a fluid fázisban (m/s),
$K = \frac{y^*}{x}$	az egyensúlyi állandó.

II. egyszerűsített modell:

$$Y_E = y^* A_{15} (1 - A_{16}) \cdot t \quad \text{ha} \quad x \geq (1-q) x_0 \quad \text{vagy} \quad t \leq \frac{x - (1-q)x}{y^* A_{15} (1 - A_{16})} \tag{6-12}$$

$$Y_E = x_0 \left\{ 1 - (1-q) \exp\left[-A_{15} K (1 - A_{16}) \left(t - \frac{x - (1-q)x}{y^* A_{15} (1 - A_{16})} \right) \right] \right\}, \text{ ha} \quad x < (1-q) x_0, \text{ vagy}$$

$$t > \frac{x - (1-q)x}{y^* A_{15} (1 - A_{16})} \tag{6-13}$$

Ahol:

y^*	a fluid fázis egyensúlyi koncentrációja (kg oldható anyag/kg szén-dioxid).

Az illesztendő paraméterek száma mindkét modell esetén három (x_0, A_{15}, K). Az A_{15} paraméter a fluid fázis anyagátadási tényezőjével arányos, míg a K egyensúlyi állandó a nyomás és a hőmérséklet függvénye.

Peker és munkatársai koffein extrakcióját vizsgálták kávébabból [59]. A differenciálegyenletek felírásánál figyelembe vették az oldható anyag egyensúlyi adszorpcióját - deszorpcióját a vázanyag felületéről; a fluidumban oldott anyagok diffúzióját a felülethez; valamint az anyagátadást a szemcsék körül kialakult filmen keresztül a fluid tömbfázisba.
Az említett folyamatokat figyelembe véve az előzővel megegyező differenciálegyenlet írható fel. Általában a differenciálegyenletek megoldása nagy numerikus erőfeszítéseket igényel a szemcsén belüli diffúzió miatt. Goto és munkatársai (1990) rámutattak, hogy a szilárd szemcsében kialakuló koncentráció profil jó közelíthető egy parabolikus egyenlettel. A lineáris hajtóerő (LDF - linear driving-force) közelítés szerint a külső (k_f) anyagátadási tényező és a szemcsén belüli effektív diffúziós tényező (D_{eff}) összevonható egy egyesített anyagátadási tényezővé (k_p). Az egyesített anyagátadási tényező a Biot (Bi) számmal kifejezve [60] az alábbi összefüggésből számítható:

$$k_p = \frac{k_f}{1 + \frac{Bi}{5}} \tag{6-14}$$

Ahol:

k_p az egyesített anyagátadási tényező (m/s),
Bi a Biot szám:

$$Bi = \frac{k_f R_p}{D_{eff}} \tag{6-15}$$

Ahol:

R_p a szemcse sugara (m),
D_{eff} az effektív diffúziós tényező (m^2/s).

Peker és munkatársai a lineáris hajtóerő közelítést kihasználva a külső anyagátadási tényező helyett az összesített anyagátadási tényezőt bevezetve az alábbi differenciálegyenleteket írták fel.

$$\varepsilon \frac{dy}{dt} + \frac{y}{\bar{t}} = -k_p a_p (1-\varepsilon)(y-x) \tag{6-16}$$

Ahol:

$\bar{t}$ az oldószer tartózkodási ideje üres oszlopra vonatkoztatva (s).

A szemcsén belüli koncentrációra az alábbi egyenletet kapták:

$$\varepsilon_p \frac{dx}{dt} = -k_p a_p (y-x) - (1-\varepsilon_p)\frac{dx_f}{dt} \tag{6-17}$$

Ahol:

$x_f = K_{ad} x$ a felületre adszorbeált oldható anyag koncentráció (kg/kg),
K_{ad} az abszorpciós - deszorpciós egyensúlyi állandó (-).

A differenciálegyenletet megoldva a hozam a (6-18a) összefüggéssel számítható.

$$Y_E = x_0 \frac{A_{17}}{(1-\varepsilon)} \left(\frac{\exp\left(g_1 \frac{t}{\bar{t}}\right) - 1}{g_1} - \frac{\exp\left(g_2 \frac{t}{\bar{t}}\right) - 1}{g_2} \right) \tag{6-18a}$$

$$g_{1,2} = \frac{-b_1 \pm \sqrt{b_1^{\,2} - 4c_1}}{2} \tag{6-18b}$$

$$b_1 = \frac{k_p a_p \bar{t}}{\left[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K\right]} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{k_p a_p \bar{t}(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \tag{6-18c}$$

$$c_1 = \frac{k_p a_p \bar{t}}{\varepsilon\left[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K\right]} \tag{6-18d}$$

$$A_{17} = \frac{(1-\varepsilon)k_p a_p \bar{t}}{\varepsilon\left[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K\right]\left[g_1 - g_2\right]} \tag{6-18e}$$

Goto és munkatársai azonos egyenletet használtak borsmenta extrakciójára, azzal az eltéréssel, hogy az elemi részecskéket lapocskáknak tételezték fel [61]. Ebben az esetben a *Bi* szám az alábbiak szerint számítható:

$$Bi = \frac{k_f \delta_p}{2D_{eff}}$$

Ahol:

δ_p a lapocska vastagsága (m).

Azonos egyenleteket használtak Škerget és munkatársai [62] máriatövis, bors, paprika és kakaó, valamint Mongkholkhajornslip és munkatársai [36] nim extrakciója esetén az extrakció leírására gömb alakú elemi részecskéket feltételezve.

Mongkholkhajornsilp és munkatársai differenciálegyenletek megoldása során nem vezettek be dimenziómentes mennyiségeket, így az előzőtől némileg eltérő megoldást kaptak:

$$Y_E = x_0 \frac{A_{18}}{1-\varepsilon}\frac{1}{\bar{t}^{\,2}}\left[\frac{\exp(f_1 t)-1}{f_1} - \frac{\exp(f_2 t)-1}{f_2}\right] \tag{6-19a}$$

Ahol:

$$f_{1,2} = \frac{-b_2 \pm \sqrt{b_2^{\,2} - 4c_2}}{2} \tag{6-19b}$$

$$b_2 = \frac{1}{\varepsilon \cdot \bar{t}} + \frac{k_p a_p (1-\varepsilon)}{\varepsilon} + \frac{k_p a_p}{\left[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K\right]} \tag{6-19c}$$

$$c_2 = \frac{k_p a_p}{\varepsilon \cdot \bar{t}\left[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K\right]} \tag{6-19d}$$

$$A_{18} = \frac{(1-\varepsilon)k_p a_p \bar{t}}{\varepsilon\left[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K\right]\left[f_1 - f_2\right]} \tag{6-19e}$$

Catchpole és Grey szerint a Goto és munkatársai által javasolt extrakciós modell elsősorban rövid töltet hosszúságra alkalmazható. Catchpole és Grey úgy módosították a modellt, hogy az, bármilyen töltet hosszúság esetén alkalmazható legyen [63].

$$Y_E = x_0\left[1 - \exp\left(-n_{alak}(n_{alak}+2)D_{eff}\frac{t - \frac{h\varepsilon}{u_i}}{R_p^{\,2}}\right)\right] \tag{6-20}$$

Ahol:

n_{alak}	alaktényező, amelynek értéke lapra n=1; hengerre n=2, míg gömbre n=3,
u_i	a töltött oszlopra vonatkozó áramlási sebesség (m/s),
h	az extraktor magasság koordináta (m),
D_{eff}	az effektív diffúziós tényező (m^2/s).

6.3 DIFFÚZIÓS MODELL

Amennyiben a részecskéket egyforma átmérőjű gömböknek tekintjük, valamint feltételezzük, hogy a hatóanyag egyenletesen oszlik el a részecskén belül az anyagátadásra Fick II. törvénye írható fel (6-21):

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_{eff}\left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial x}{\partial r}\right) \tag{6-21}$$

Ahol:

D_{eff}	az oldható komponens effektív diffúziós tényezője a vázanyagban (m^2/s),
r	sugárirányú koordináta (m).

Crank feltételezte, hogy a részecskék kezdeti koncentrációja azonos, és a felületi koncentráció az extrakció során nem változik, így a (6-21) differenciálegyenletet megoldva arra jutott, hogy az extrakciós hozam csak az idő (t) és a diffúziós tényező (D_{eff}) függvénye (6-22) [64].

$$Y_E = x_0\left(1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j^2}\exp\left(-\frac{j^2\pi^2 D_{eff}\,t}{R_p^2}\right)\right) \tag{6-22}$$

Ahol:

R_p	a gömb sugara (m),
D_{eff}	az oldható komponensek effektív diffúziós tényezője (m^2/s),
t	idő (s).

6.4 DESZORPCIÓS MODELL

Tan és Liou a deszorpció leírására a fluid, illetve a szilárd fázisban az alábbi egyenleteket javasolta [65].

$$\varepsilon\frac{\partial y}{\partial t} + u_s\frac{\partial y}{\partial h} = -(1-\varepsilon)\frac{\partial x}{\partial t} \tag{6-23}$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -kx \tag{6-24}$$

A kezdeti feltételeket figyelembe véve, miszerint a belépő oldószer nem tartalmaz oldott anyagot $y(h=0)=0$, továbbá hogy az oldószer kezdeti koncentrációja nulla, míg a szilárd fázis kezdeti koncentrációja x_0 , a hozam a (6-25) egyenlettel fejezhető ki [65]:

$$Y_E = x_0\frac{\dot{m}_f\rho_s}{m_s\rho_f}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{1}{k_d}\left(1-\exp\left(k_d\frac{\varepsilon\cdot h}{u_s}\right)\right)\left(\exp(-k_d t)-1\right) \tag{6-25}$$

Ahol:

h	extraktor magasság (m),
u_s	lineáris sebesség (m/s),
k_d	deszorpciós konstans.

Tan és Liou arra is rámutattak, hogy a deszorpciós együttható (k_d) hőmérséklet függése jól leírható az Arrhenius egyenlettel [65]:

$$k_d = k_0 \exp\left(-\frac{E_{da}}{RT}\right) \tag{6-26}$$

Ahol:

k_0	pre-exponenciális tényező (1/min),
E_{da}	látszólagos deszorpciós aktiválási energia (J/kmol),
R	univerzális gázállandó (8314 J/(kmol*K)),
T	hőmérséklet (K).

6.5 EMPIRIKUS MEGKÖZELÍTÉS LANGMUIR IZOTERMA ALAPJÁN

Naik és Lentz felfigyeltek arra, hogy az extrakciós hozamgörbék, valamint a Langmuir izotermák hasonlóságot mutatnak. Egy egyszerű empirikus egyenletet alkalmaztak, amely figyelmen kívül hagyja az oldható anyag és a szilárd vázanyag közötti kölcsönhatást, és az extrakciós hozamot az idő függvényében egy Langmuir gáz adszorpciós izotermával írja le [66].

$$Y_E = x_0\left(\frac{t}{B_1 + t}\right) \tag{6-27}$$

6.6 EGYSZERŰ GÖMB MODELL

Ha a töltött ágyat azonos extrakciós állapotban lévő egyensúlyi gömbök halmazaként vesszük figyelembe, amelyek körül kellően nagy oldószeráram esetén közel oldott anyag mentes oldószer áramlik, és csak a sugár irányú diffúziót vesszük figyelembe, az I. Fick egyenlet az alábbiak szerint írható fel [67-68]:

$$\dot{m}_{ep} = -\rho_s x_0 D_{eff}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial\left(r^2 X\right)}{\partial r}\right) \tag{6-28}$$

Ahol:

$\dot{m}_{ep}$	egységnyi felületre vonatkozó tömegáram (kg/m^2/s),
X	a dimenziómentes koncentráció (-),
D_{eff}	effektív diffúziós tényező (m^2/s),
r	sugár irányú hely koordináta (m),
x_0	szilárd fázis kezdeti koncentrációja (kg/kg).

A fenti tömegáram megegyezik egy szemcse egységnyi külső felületén átmenő anyagmennyiséggel:

$$\dot{m}_{ep} = k_f\left(\rho_s x_f - \rho_f y\right) \tag{6-29}$$

Ahol:

k_f	a külső anyagátadási tényező (m/s)
x_f	a szemcse felületi koncentrációja (kg/m^3),
y	koncentráció a fluid tömbfázisban (kg/m^3).

A (6-28) és (6-29) egyenletekből Fourier sorfejtéssel és a hőátbocsátás analógiát felhasználva Wong (1977) az alábbi általános megoldást kapta [69]:

$$m_{ep} = 4R_p\left(\rho_s x_0 - \rho_f y\right)\left[\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\left(\sin\beta_k - \beta_k\cos\beta_k\right)^2}{\beta_k^{\,3}\left(2\beta_k - \sin 2\beta_k\right)}\left(1 - \exp\left(\left(\frac{\beta_k}{R_p}\right)^2\left(-D_{eff}\,t\right)\right)\right)\right] \tag{6-30}$$

Ahol:

m_{ep} gömb elemi részecske egységnyi felületéről t idő alatt extrahált anyagmennyiség (kg/m^2),

R_p a szemcse sugara (m).

Az elemi gömb részecskék felülete és térfogata az alábbi képletekkel számíthatóak:

$$A_p = 4\pi R_p^{\ 2} \tag{6-31}$$

$$V_p = \frac{8\pi R_p^{\ 3}}{6} \tag{6-32}$$

Mely alapján a részecskék száma a töltött oszlopban meghatározható:

$$N_p = \frac{6V(1-\varepsilon)}{\pi 8 R_p^{\ 3}} \tag{6-33}$$

Kezdeti oldható anyag mennyiség a töltött oszlopban, ugyancsak kifejezhető a fenti összefüggésekkel:

$$m_s x_0 = N_p V_p \rho_s x_0$$

Figyelembe véve a töltött oszlopban lévő elemi részecskék számát és egy elemi részecske felületét, továbbá feltételezve, hogy az oszlopban lévő szemcsék mind azonos extrakciós állapotban vannak (valójában az extraktor belsejében egy koncentráció profil alakul ki), valamint azt, hogy a fluid fázis koncentrációja elhanyagolható a szilárd fázis kezdeti koncentrációhoz képest (x_0>>y), az extrakciós hozam az idő függvényében a (6-34) összefüggéssel fejezhető ki:

$$Y_E = x_0\left[12\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(\sin\beta_k - \beta_k\cos\beta_k)^2}{\beta_k^{\ 3}(2\beta_k - \sin 2\beta_k)}\left(1-\exp\left(\left(\frac{\beta_k}{R}\right)^2\left(-D_{eff}t\right)\right)\right)\right] \tag{6-34}$$

A fenti sorozat minden tagjának értéke, az alábbi periodikus függvénnyel adható meg [67, 69]:

$$\beta_k \cot\beta_k = 1 - \frac{k_f R}{D_{eff}} \tag{6-35}$$

Ahol:

k_f a külső anyagátadási tényező (m/s),

β_k a (6-35) egyenlet megoldása.

β_k meghatározásához a külső anyagátadási tényező k_f és a effektív diffúziós tényező D_{eff} ismerete szükséges. Reverchon és munkatársai a diffúziós tényező értékét kísérleti eredményekre történt görbeillesztésből, míg a külső anyagátadási tényező értéke a Sherwood összefüggésből határozták meg, amennyiben a diffúziós tényező már ismert volt. Reverchon és munkatársai a (3-17b) Sherwood összefüggést használták, amelyet Tan és munkatársai szilárd fluid anyagátadás esetére javasoltak szuperkritikus fluidumokban [67].

6.7 SSP, SP, FP/SSP MODELL

Gaspar és munkatársai az elemi részecskéket gömb helyett lapnak tekintve három különböző egyenletet javasoltak a hozam leírására [70].

Az első modell (Single Simple Plate modell – SSP) feltételezi, hogy az oldható anyag a szemcsékben egyenletesen oszlik el, a szemcsék azonos extrakciós állapotban vannak. A modell a szemcsén belüli anyagátadást az elemi lapocskák vastagságán (δ_p) keresztül történő diffúzióval

írja le. A fluid fázis koncentrációját a szilárd fázishoz képest, a szemcséket határoló film ellenállását, valamint az anyagmérleget a fluid fázisban elhanyagolták.

$$Y_E = x_0\left[1-\sum_{j=0}^{\infty}\frac{8}{(2j+1)^2}\exp\left(\frac{\left(-D(2j+1)^2 j^2 t\right)}{\delta_p{}^2}\right)\right] \tag{6-36}$$

Ahol:

D	az oldható komponensek diffúziós tényezője a szilárd vázanyagban (m^2/s),
δ_p	a lapnak tekintett elemi részecske vastagsága (m).

A (6-36) egyenlet megfelel az elemi gömb részecske esetén bemutatott (6-22) egyenletnek.
A következő modell (Single Plate modell - SP) azonos feltételezésekkel él, mint az előző (SSP) modell azzal a különbséggel, hogy nem hagyja figyelmen kívül a film ellenállást. Az SP (6-37) hasonló az egyszerű gömb modellhez (6-34), azzal a különbséggel, hogy itt az elemi részecske gömb helyet lap. Az extrakciós hozam ebben az esetben az alábbi egyenlettel írható le:

$$Y_E = x_0\left(4\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin^2\beta_n}{2\beta_n^2+\beta_n\sin 2\beta_n}\left[1-\exp\left(-\left(\frac{2\beta_n}{\delta_p}\right)^2 D\cdot t\right)\right]\right) \tag{6-37}$$

$$\beta_n \tan\beta_n = \frac{k_f\delta_p}{2D} \tag{6-38}$$

Ahol:

β_n	az egyenlet pozitív gyöke,
k_f	a külső anyagátadási tényező (m/s).

A harmadik modell (Fluid Phase / Simple Single Phase modell – FP/SSP) már a fluid fázisra érvényes anyagmérleget is figyelembe veszi. A modell azt feltételezi, hogy kezdetben az oldható komponensek egy része (q) eloszlik a fluid fázisban, míg másik része (1-q) egyenletesen eloszlik a szilárd vázanyagban.
A szemcsén belüli anyagátadás az SSP modellel írható le.
A modell feltételezi, hogy a tengelyirányú diffúzió, a fluid fázis sűrűsége, valamint a töltet porozitása állandó a töltet minden pontján, és független az extrakció idejétől. Ebben az esetben a hozam az alábbi összefüggéssel fejezhető ki:

$$Y_E = \frac{\int_0^t \rho_f\, y(h=H_t,t)\, u_s A_E\, dt}{x_0 m_s} \tag{6-39}$$

Ahol:

A_E	az extraktor keresztmetszete (m^2),
H_t	a töltetmagasság az extraktorban (m).

$$\rho_f\frac{\partial y}{\partial t} = \rho_f\frac{D_{ax}}{\varepsilon}\frac{\partial^2 y}{\partial h^2} - \rho_f\frac{u_s}{\varepsilon}\frac{\partial y}{\partial h} + \frac{x_0 m_s}{A_E H_t \varepsilon}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{8D}{\delta_p{}^2}\exp\left(-D\cdot t\left[\frac{(2j+1)\pi}{\delta_p}\right]^2\right) \tag{6-40}$$

Ahol:

h	oszlop helykoordináta (m),
D_{ax}	diffúziós tényező az oszlop mentén (m^2/s).

Az oszlopot elhagyó áram koncentrációját, amelynek ismerete szükséges a hozam számításához, egy numerikus módszerrel kapták, feltételezve, hogy a belépő oldószer oldott anyag mentes, míg a kilépő oldat kezdeti koncentrációja az alábbi összefüggéssel számítható:

$$y_0 = \frac{q x_0 m_s}{A_E H_t \varepsilon \rho_f} \tag{6-41}$$

6.8 DIFFÚZIÓS-RÉTEG ELMÉLETEN ALAPULÓ MODELL

Veress a kanabinoidok extrakcióját végezte el hasis és marihuána mintákból. Az extrakciós hozam leírására egy matematikai modellt javasolt [71], amely feltételezi, hogy az extrakció során két folyamat zajlik egy időben. Az egyik az oldható komponensek diffúziója a szilárd fázisból a fluid fázisba, amelynek leírására a. Fick első törvényén alapuló diffúziós réteg elmélet alkalmazható, míg a másik folyamat az oldat kimosódása az extraktorból. Veress szerint az extrakciós hozam a 6-42 egyenlettel fejezhető ki az idő függvényében [71].

$$Y_E = x_0 \left(1 - \frac{\beta \frac{\dot{m}_f}{\rho_f}}{\beta \varepsilon V_t - \frac{\dot{m}_f}{\rho_f}} \left(\frac{\varepsilon V_t \rho_f}{\dot{m}_f} \cdot e^{-\frac{\dot{m}_f t}{\rho_f \varepsilon V_t}} - \frac{1}{\beta} \cdot e^{-\beta t} \right) \right) \tag{6-42}$$

Ahol:

β	az oldható anyag transzportot kifejező paraméter, amely állandó egy adott extrakciós feladat esetén (1/s). $\beta \sim \frac{a_t V_t D}{\delta_D}$
V_t	az extrakciós töltet térfogata (m^3),
a_t	az extrakciós töltet térfogatára vonatkoztatott fajlagos felülete (m^2/m^3),
D	az oldható komponensek diffúziós tényezője (m^2/s),
δ_D	a diffúziós réteg vastagsága (m),
$\dot{m}_f$	az oldószer tömegárama (kg/s).

6.9 LOGISZTIKUS MODELL

Martinez és munkatársai henger alakú töltetet vizsgáltak, amelyen tengelyirányban áramlik keresztül a szuperkritikus oldószer. Feltételezésük szerint a szilárd és a fluid fázis együttesen teljes egészében kitölti az extrakciós töltetet [72].

A fenti feltételezésekkel az anyagmérleg a fluid fázisban a (6-43) egyenlettel írható le.

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u_i \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h}\left(D_{ax} \frac{\partial Y}{\partial h} \right) + \frac{F(X,Y)}{\varepsilon} \tag{6-43}$$

Ahol:

X és Y	dimenziómentes koncentráció a szilárd és a fluid fázisban (kg/kg),
u_i	a töltött oszlopra számított átlagos áramlási sebesség (m/s),
F	a töltetre vonatkoztatott anyagátadási fluxus (1/s).

Martinez és munkatársai a fenti anyagmérlegből elhanyagolták a felhalmozódást $\left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)$ és a diszperziót (D_{ax}) a fluid fázisban, így a fenti egyenlet az alábbi egyenletre egyszerűsödött:

$$u_i \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{F(X,Y)}{\varepsilon} \tag{6-44}$$

A differenciálegyenlet megoldásához a logisztikus egyenlet egy megoldását felhasználva a (6-45) kétparaméteres összefüggést kapták:

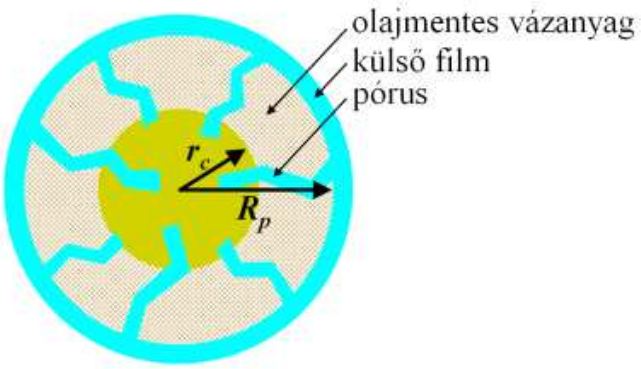
$$Y_E = x_0 \frac{1}{\exp(B_2 t_m)} \left\{ \frac{1+\exp(B_2 t_m)}{1+\exp(B_2(t_m - t))} - 1 \right\} \tag{6-45}$$

Ahol:

B_2, t_m az egyenlet paraméterei.

6.10 ZSUGORODÓ MAG MODELL

Szilárd anyagok szuperkritikus extrakciójának kinetikai leírására bizonyos esetekben a zsugorodó mag modellt alkalmazták, annak ellenére, hogy a mag geometriája többnyire szabálytalan, továbbá a belső sejtfalak erősen befolyásolhatják a diffúzió mértékét. A zsugorodó mag modell értelmében az oldható komponensek a szemcsén belül helyezkednek el egy magban melynek sugara (r_c) az időfüggvényében csökken [73]. A zsugorodó mag modell egy elemi egysége a 6-2. ábrán látható.



6-2. ábra. A zsugorodó mag modell elemi egysége [73]

Dugószerű áramlást feltételezve az extrakció csak a szilárd felületről a fluid fázisba történő anyagátadástól és a szemcsén belüli diffúziótól függ. A megmaradási egyenletek a Langmuir egyenleten alapulnak, azzal a különbséggel, hogy a pórusnyílásoknál a koncentráció x (r_c=R_p) az idővel arányosan, lassan változik, valamint figyelmen kívül hagyják az axiális diffúziót. A gömb alakú részecskék esetén, az összefüggés a maradék koncentráció és a megmaradó mag sugara között a következő [73-74]:

$$\frac{x}{x_0} = \left(\frac{r_c}{R_p} \right)^3 \tag{6-46}$$

Ahol:

r_c a zsugorodó mag sugara (m),
R_p az eredeti szemcse sugara (m).

King és Catchpole dugószerű áramlást feltételezve egy közel állandósult állapotra vonatkozó megoldást javasolt. Közel állandósult állapot érhető el, ha feltételezzük, hogy a zsugorodó mag sugarának (r_c) változása az oldószer tartózkodási ideje alatt elhanyagolhatóak, valamint egy adott időpontban az extraktor különböző pontjain kicsik. Ebben az esetben a zsugorodó mag sugarára adott időpillanatban az alábbi összefüggésből számítható [73-74].

$$\left(\frac{r_c}{R_p}\right)^3 = 1 - \frac{3A_{20}Bi\frac{D_{eff}}{R_p^{\ 2}}t - \frac{h}{H_t \cdot A_{19}}}{1 - Bi\left(1 - \frac{r_c}{R_p}\right)} \exp\left(-\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon \cdot a}\frac{3Bi\frac{h}{H_t}}{1 - Bi\left(1 - \frac{r_c}{R_p}\right)}\right) \tag{6-47a}$$

Ahol:

$$A_{19} = \frac{u_i R_p^{\ 2}}{D_{eff} H_t} \tag{6-47b}$$

$$A_{20} = \frac{y^*}{x_0} \tag{6-47c}$$

A fenti képletet felhasználva a zsugorodó mag sugara (r_c) iterációval számítható adott extrakciós időre. Ha a (6-46) egyenletet a hozam definíciója szerint átrendezzük a zsugorodó mag sugarának ismeretében a hozam a (6-48) összefüggéssel számítható.

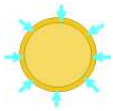
$$Y_E = x_0\left[1 - \left(\frac{r_c}{R_p}\right)^3\right] \tag{6-48}$$

6.11 SOVOVÁ MODELL

A Sovová modell szerint a szuperkritikus extrakció matematikai leírása során feltételeznünk kell, hogy a töltet homogén és izotróp, valamint a vázaanyagban 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. 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. A hatóanyag másik része (1-q) a szemcsék belsejében marad, ahonnan csak diffúzióval jut a szemcse felületére.

Az extrakció az alábbi részfolyamatokból áll:

Az oldószer diffúziója a szilárd szemcse körül kialakult filmen keresztül;



Az oldószer behatolása a szemcse pórusaiba;

A komponensek oldódása;

Az oldat diffúziója a szemcse felületéhez;

Anyagátadás a külső felületről a fluid fázis belsejébe.

A részfolyamatok közül bármelyik lehet a sebesség-meghatározó lépés, ami az egész extrakció sebességét meghatározza.

A töltet egy dV térfogatú elemében átadott anyagmennyiség a következő mérlegegyenletekkel írható le [42-43, 75-77]:

$$-\rho_s(1-\varepsilon)dV\frac{\partial x}{\partial t} = J(x,y)dV \tag{6-49}$$

$$\rho_f\varepsilon\cdot dV\frac{\partial y}{\partial t} + \rho_f u_s dV\frac{\partial y}{\partial h} = J(x,y)dV \tag{6-50}$$

Ahol

J	fajlagos extrakciós sebesség (kg/(m^{3}s)),
x, y	az oldható anyag koncentrációja a szilárd vázanyagban és a szuperkritikus fluidumban (kg/kg),
ρ_f, ρ_s	a szuperkritikus fluidum és a szilárd vázanyag sűrűsége (kg/m^3),
h	hosszúság koordináta (m),
t	idő (s),
u_s	az üres oszlopra vonatkozó oldószer áramlási sebessége (m/s),
ε	a töltet fajlagos hézagtérfogata (m^3/m^3).

A (6-50) egyenlet első tagja jelzi, hogy a fluid fázisban a koncentráció időben is változik. Az extrakció szakaszos művelet, ezért lesz a fluid fázis egyre hígabb. A megoldásnál ezt a tagot rendszerint elhanyagolják, mivel lényegesen kisebb a második (konvekciós) tagnál (az oldószer által elvitt anyagmennyiségnél).
Az oldószer áramlása a tölteten keresztül dugattyúszerű.
Az egyenletrendszer a $J(x, y)$ fajlagos extrakciós sebesség behelyettesítésével integrálható és x, y koncentrációk az extraktor hossza függvényében számíthatóak. A kezdeti feltételek szerint a szilárd vázanyag kezdeti koncentrációja a töltet mentén azonos (x_0), továbbá a belépő oldószer oldott anyag mentes:

$$x(h,t=0) = x_0 \tag{6-51}$$

$$y(h=0,t) = 0 \tag{6-52}$$

Ahol:

x_0	az oldható komponensek kezdeti koncentrációja a növényi vázaanyagban (kg/kg).

Az extrakciós hozamgörbe az anyagmérlegből számolható:

$$Y_E(t) = x_0 - \frac{1}{H_t}\int_0^{H_t} x(h,t)dh \tag{6-53}$$

$$Y_E(t) = \frac{\dot{m}_f}{m_s}\int_0^{t} y(H_t,t)dt \tag{6-54}$$

Ahol:

Y_E(t)	az extrakciós hozam (kg extrakt/ kg vázanyag),
H_t	a töltet magassága az extraktorban (m),
$\dot{m}_f$	az oldószer tömegárama (kg/s),
m_s	a szilárdanyag tömeg (kg).

6.11.1 Lineáris modell

A szuperkritikus extrakció lineáris modellje szerint a szemcsék felületén lévő, oldható anyag az oldószer számára könnyen hozzáférhető, továbbá a vázanyag belső szerkezetének nincs szerepe az anyagátadásban (a töltet lehetne teljesen pórusmentes).
Ebben az esetben a sebesség-meghatározó lépés, az anyagátadás, a külső felületről a fluid fázis belsejébe. Az extrakció kezdetén, a felületen lévő anyag oldódik:

$$J(x,y) = k_f a_t \rho_f (y^* - y) \text{ ha } x>(1-q)x_0 \qquad (6\text{-}55)$$

Ahol:

- k_f az anyagátadási tényező a fluid fázisban (m/s),
- a_t a töltet fajlagos felülete (m^2/m^3),
- y^* az adott nyomáshoz és hőmérséklethez tartozó telítési koncentráció (kg/kg),
- q a felületen lévő könnyen oldható anyaghányad (kg/kg).

Az extrakció második szakasza akkor kezdődik, amikor a felületen lévő könnyen oldható anyaghányad már elfogyott, így a vázanyag belsejéből kell eljutnia az oldható komponenseknek a fluid fázis belsejébe. Ebben az esetben feltételezhető, hogy a belső diffúzió a sebesség-meghatározó lépés:

$$J(x,y) = k_s a_t \rho_s (x - x_f) \text{ ha } x\leq(1-q)x_0 \qquad (6\text{-}56)$$

Ahol:

- k_s anyagátadási tényező a szilárd fázisban (m/s),
- x_f az oldható anyag koncentrációja a szilárd szemcsék felületén (kg/kg).

Mivel a felületen lévő oldható anyaghányad már az I. szakasz ideje alatt elfogyott, az előző egyenlet az $x_f<<x$ feltételezéssel tovább egyszerűsíthető.

$$J(x,y) = k_s a_t \rho_s x \text{ ha } x\leq(1-q)x_0 \qquad (6\text{-}57)$$

Lack az extrakció sebesség csökkenését a II. szakaszban a szilárd vázanyagbeli koncentrációval vette arányosnak [78]:

$$J(x,y) = k_f a_t \rho_f (y^* - y)\frac{x}{qx_0} \text{ ha } x\leq(1-q)x_0 \qquad (6\text{-}58)$$

Az I. és a II. extrakciós szakasz leírására egyaránt használható a következő összefüggés [79]:

$$J(x,y) = k_f a_t \rho_f (y^* - y)\exp\left[\ln(0{,}001)\frac{x_0 - x}{x_0(1-q)}\right] \qquad (6\text{-}59)$$

Az exponenciális függvény formájában megadott korrekciós faktor egységnyi, ha $x=x_0$ és folyamatosan csökken az extrakció előrehaladásával.
Általánosan használható, analitikus megoldást adott Sovová. Az analitikus megoldáshoz a második szakaszra a következő közelítést javasolta [75]:

$$J(x,y) = k_s a_t \rho_s x(1-\frac{y}{y^*}) \text{ ha } x\leq(1-q)x_0 \qquad (6\text{-}60)$$

Az extrakció előrehaladásával y egyre csökken és így a korrekciós tényező egyhez közelít.

A megoldáshoz átalakítsuk át a mérleg egyenleteket dimenziómentes formára.
Amennyiben a (6-49) egyenlet mindkét oldalát elosztjuk a fluid fázisra jellemző maximális extrakciós sebességgel (6-61), a (6-62) összefüggéshez jutunk.

$$J_{\max}(x,y) = k_f a_t \rho_f y^* \qquad (6\text{-}61)$$

A (6-49) egyenlet bal oldalát szorozzuk és osztjuk $\dot{m}_f m_s x_0$ szorzattal,

$$-\frac{\rho_s(1-\varepsilon)\dot{m}_f m_s x_0}{k_f a_t \rho_f y^* \dot{m}_f m_s x_0}\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{J(x,y)}{J_{\max}(x,y)} \tag{6-62}$$

Majd bevezetve a következő dimenziómentes paramétereket:

$X = \frac{x}{x_0}$ dimenziómentes koncentráció, (6-63)

$\vartheta = \frac{t}{\tau} = t\frac{\dot{m}_f y^*}{m_s x_0}$ dimenziómentes idő. (6-64)

Ahol:

$\tau = \frac{m_s x_0}{\dot{m}_f y^*}$ a minimális extrakciós idő (akkor kapnánk, ha végig telített oldat távozna az extraktorból) (s). (6-65)

$J^*(X,Y) = \frac{J(x,y)}{J_{\max}(x,y)}$ dimenziómentes extrakciós sebesség (6-66)

$Q = \frac{m_s k_f a_t \rho_f}{\dot{m}_f (1-\varepsilon)\rho_s}$ dimenziómentes modellparaméter (6-67)

A (6-50) egyenletből elhanyagoljuk az elemi fluid térfogatban az anyagmennyiség változását. Először végezzük el a következő átalakítást:

$$\frac{\rho_f u_s A_E m_s}{m_s A_E}\frac{\partial y}{\partial h} = \frac{\dot{m}_f \rho_s (1-\varepsilon) H_t A_E}{m_s A_E}\frac{\partial y}{\partial h} = \frac{\dot{m}_f \rho_s (1-\varepsilon) H_t}{m_s}\frac{\partial y}{\partial h} = J(x,y) \tag{6-68}$$

Mindkét oldalt osztva a szilárd fázisra számított $J_{\max}(x,y)$ értékkel (6-69), továbbá a számlálót és a nevezőt is megszorozzuk a telítési koncentrációval (y^*) a (6-70) dimenziómentes formához jutunk:

$$J_{\max}(x,y) = k_s a_t \rho_s x_0 \tag{6-69}$$

$$\frac{\rho_s (1-\varepsilon) H_t \dot{m}_f y^*}{k_s a_t \rho_s x_0 m_s y^*}\frac{\partial y}{\partial h} = J^*(X,Y) \tag{6-70}$$

Ahol a következő dimenziómentes csoportokat kapjuk:

$Y = \frac{y}{y^*}$ dimenziómentes koncentráció, (6-71)

$Z = \frac{h}{H_t}$ dimenziómentes hosszkoordináta, (6-72)

$S = \frac{m_s k_s a_t x_0}{\dot{m}_f (1-\varepsilon) y^*}$ dimenziómentes modellparaméter. (6-73)

A dimenziómentes egyenletrendszer tehát a következő formában írható:

$$\frac{1}{Q}\frac{\partial X}{\partial \vartheta} = J^*(X,Y) \tag{6-74}$$

$$\frac{1}{S}\frac{\partial Y}{\partial Z} = J^*(X,Y) \tag{6-75}$$

A hozzátartozó kezdeti feltételek dimenziómentes formában:

$$X(\vartheta = 0, Z) = X_0 \tag{6-76}$$

$$Y(\vartheta, Z = 0) = 0 \tag{6-77}$$

A megoldásnál figyelembe kell venni, hogy az oldószer az oszlop aljától felfelé halad. Az alsó szakaszon már nincs oldható anyag a külső felületen és a belső diffúzió a sebesség-meghatározó, míg a felső rész még majdnem a kezdeti állapotban van. Feltételezve egy éles határt a két állapot között, ez a határ felfelé vándorol az oszlop hossza mentén. A hozzátartozó dimenziómentes hosszkoordináta:

$$Z_k = \frac{1}{S}\ln\left[1+\frac{1}{q}\left\{\exp\left[S\left(\vartheta-\frac{q}{Q}\right)\right]-1\right\}\right] \tag{6-78}$$

Az oszlop teljes hosszában ϑ_k idő elteltével fogy el a külső felületről az oldható anyag.

$$\vartheta_k = \frac{q}{Q}+\frac{1}{S}\ln\{1-q[1-\exp(S)]\} \tag{6-79}$$

A szilárd vázanyagban a dimenziómentes koncentráció profil a (6-74, 6-75) mérlegegyenletek megoldásával számítható:

$$X = 1 - Q\vartheta\exp(-QZ) \text{ ha } \vartheta < \frac{q}{Q} \tag{6-80}$$

$$X = 1 - q\exp[-Q(Z - Z_k)] \text{ ha } \frac{q}{Q} \le \vartheta < \vartheta_k \text{ és } Z > Z_k \tag{6-81}$$

$$X = \left\{1+\left[\frac{\exp\left(S\left[\vartheta - q/Q\right]\right)}{1-q}\right]\exp(-SZ)\right\}^{-1} \text{ ha } \vartheta \ge \vartheta_k \text{ vagy } \frac{q}{Q} \le \vartheta < \vartheta_k \text{ és } Z \le Z_k \tag{6-82}$$

A (6-52) egyenlet szerinti integrálást elvégezve a koncentrációból az extrakciós görbe az alábbi egyenletekkel számolható:

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta[1-\exp(-Q)] \text{ ha } \vartheta < \frac{q}{Q} \tag{6-83}$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta - \frac{q}{Q}\exp[Q(Z_k - 1)] \text{ ha } \frac{q}{Q} \le \vartheta < \vartheta_k \tag{6-84}$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = 1 - \frac{1}{S}\ln\left\{1+[\exp(S)-1]\exp\left[S\left(\frac{q}{Q}-\vartheta\right)\right](1-q)\right\} \text{ ha } \vartheta \ge \vartheta_k \tag{6-85}$$

A Sovová modell tovább egyszerűsíthető, ha a q=0 (nincs oldható anyag a felületen) vagy a q=1 (az oldható anyag teljes mennyisége a felületen van) peremfeltételeket vizsgáljuk.

Abban az esetben, ha nincs a felületen oldható anyag (q=0), az oldható komponensek diffúziója a szilárd fázisban határozza meg az extrakció sebességét, így a (6-80)-(6-85) egyenletrendszer a (6-86)-(6-87) egyenletekre egyszerűsödik:
$\vartheta_k = 0$, hiszen már nulla időpillanatban nincs oldható anyag a külső felületen.

$$\frac{Y_E}{x_0} = 1 - \frac{1}{S} \cdot \ln\left[1 + \left[\exp(S) - 1\right] \cdot \exp\left[S \cdot (-\vartheta)\right]\right] \tag{6-86}$$

$$X = \left\{1 + \exp(S\vartheta)\exp(-SZ)\right\}^{-1} \tag{6-87}$$

Abban az esetben, ha q=1, úgy tekinthető a rendszer mintha egy pórusmentes szemcsés anyag felületéről extrahálnánk.

$$Z_k = \left[\vartheta - \frac{1}{Q}\right] \tag{6-88}$$

$$\vartheta_k = \left[1 + \frac{1}{Q}\right] \tag{6-89}$$

Az extrakciós hozam az idő függvényében a (6-90)-(6-92) egyenletekkel számítható.

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta \cdot \left[1 - \exp(-Q)\right], \text{ lineáris } \vartheta < \frac{1}{Q} \tag{6-90}$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta - \frac{1}{Q} \cdot \exp\left[Q \cdot \left(\vartheta - \frac{1}{Q} - 1\right)\right], \text{ lineáris-exponenciális } \frac{1}{Q} \le \vartheta < 1 + \frac{1}{Q} \tag{6-91}$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = 1, \text{ Konstans } \vartheta \ge 1 + \frac{1}{Q} \tag{6-92}$$

A koncentráció a hely függvényében a (6-93)-(6-95) egyenletekkel számítható.

$$X = 1 - Q\vartheta\exp(-QZ) \text{ ha } \vartheta < \frac{1}{Q} \tag{6-93}$$

$$X = 1 - \exp[-Q(Z - Z_k)] \text{ ha } \frac{1}{Q} \le \vartheta < \vartheta_k \text{ és } Z > Z_k \tag{6-94}$$

$$X = 0 \text{ ha } \vartheta \ge \vartheta_k \text{ vagy } \frac{1}{Q} \le \vartheta < \vartheta_k \text{ és } Z \le Z_k \tag{6-95}$$

KÍSÉRLETI RÉSZ

7. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

7.1 ANYAGOK

7.1.1 Szén-dioxid

A szuperkritikus extrakciós kísérletekhez felhasznált szén-dioxid 99,5 % tisztaságú volt (Messer Hungarogáz Kft., Budapest).

7.1.2 Oldószerek, vegyszerek

Az analitikai vizsgálatokhoz felhasznált oldószereket, eluenseket, vegyszereket, valamint a laboratóriumi Soxhlet-extrakcióhoz felhasznált oldószereket, illetve a segédoldószerként felhasznált etil-alkoholt a Sigma-Aldrich Kft.-től szereztük be (Sigma-Aldrich Kft., Budapest).

7.1.3 Kiindulási növényi anyagok

7.1.3.1 Kukoricacsíra

Munkám során préseletlen, egyszer préselt, és kétszer préselt kukoricacsíra mintákat vizsgáltam. A kukoricacsíra mintákat a Corn Drop Kft. (Szabadegyháza) szállította. Az előzetes préselés miatt a minták olajtartalma eltérő volt. A mintákat a BUNGE Zrt. (Budapest) egyik üzemében őröltük ütőkéses darálón.

7.1.3.2 Tökmag

Az aprítási és extrakciós kísérletekhez felhasznált tökmagot a Bio-Drog-Berta Kft.-től (Kalocsa) szereztük be. Az egész tökmagot a tanszéken, kalapácsos darálóval aprítottuk a kívánt szemcseméret eléréséig.

7.1.3.3 Körömvirág

Az „A” jelű kiindulási körömvirág mintát, amelyet előzőleg késes darálón megőröltek, a NATEX Prozesstechnologie GesmbH (Ternitz, Ausztria) bocsátotta a rendelkezésünkre, míg a „B” jelű kiindulási körömvirág mintát, amely Egyiptomból származott, az Orel és Társa Kft.-től (Budapest) vásároltuk. A drog mindkét minta esetén a szárított virágfej volt.

7.1.3.4 Paprika

Munkám során több mint 40 különböző, 1996 és 2007 között gyűjtött, kalocsai paprika minta szuperkritikus extrakcióját vizsgáltam. A paprika mintákat a Bio-Drog-Berta Kft. (Kalocsa) szállította. Az említett minták közül 10 különféle paprika mintával (A-J jelű minták) foglalkozom részletesebben.

7.1.3.5 Büdöske

Az „A” jelű büdöske minta kénsárga virágú, teljes virágfejet tartalmazó minta volt, amelyet Egerből szereztünk be (Városgondozás Eger Kft., Eger).
A „B” jelű minta Kínából származó szárított, finomra darált és enzimesen előkezelt büdöske minta volt, amelyet egy projekt során a kínai kollégák a SaiTe (Qingdao, Kína) természetes pigmenteket forgalmazó vállalattól rendeltek.

7.2 MÓDSZEREK

7.2.1 Extrakciós alapanyagok őrlése

Munkám során négy különböző őrlő berendezést alkalmaztam.

7.2.1.1 Kalapácsos daráló (Gebr. Jehmlich GmbH, Nossen, Németország)

A kalapácsos darálóban az aprítandó anyagokat finom vagy közepes szemcseméretűre darálhatjuk. Darálás mellett keveredés is megvalósul a készülékben. Az őrlő berendezés egy álló és egy nagy sebességgel forgó acél tárcsából áll, amelyeket egymással szemben helyeztek el, és amelyekből koncentrikusan elhelyezett acél törőelemek állnak ki. Az őrlendő anyagot az álló tárcsa közepén adagoljuk be, majd tangenciálisan halad kifelé, folyamatosan ütközve a forgó és az álló törőelemekkel, miközben a méretcsökkenés végbemegy. A végső méretet a különböző rostaméretű kerületi szitagyűrűvel állíthatjuk be.

7.2.1.2 Ütőkéses daráló (Retsch SK-1 - Retsch GmbH, Haan, Németország)

Az ütőkéses őrlőberendezés szakaszos és folyamatos, durva és finom őrlésre egyaránt alkalmas. A készülékekben a méretcsökkenés ütés és nyírás hatására megy végbe. Az őrlendő anyag egy tölcséren keresztül lép be az őrlő kamra közepébe. Az őrlés a henger alakú őrlő kamra palástján történik az azonos tengelyre szerelt, tangenciális elhelyezésű ütőkések, és a kamra falán elhelyezett redők között. Amikor az őrlendő anyag szemcséi már kisebbek, mint az őrlő kamra aljában elhelyezett rosta lyukátmérője, az anyag a gyűjtőedénybe hullik.

7.2.1.3 Késes daráló (Rapid 205-L - Rapid Granulator AB, Bredaryd, Svédország)

Az őrlőkamrában elhelyezett tengelyen 3 kést rögzítettek, míg ezekkel szemben a henger alakú kamra palástján további 3 álló kés helyezkedik el, amelyek között a szemcseméret nyírás hatására csökken. A kések állításával a mozgó és álló kések között hézagtávolság módosítható. A vágó kamra, tangenciális betáplálása miatt, csökkenti a szemcsék visszaszóródását, valamint nagy őrlési kapacitást tesz lehetővé. Az őrlendő anyag kívánt szemcseméretet eléréséig marad az őrlőkamrában. Ezután szemcséket a kamrában kialakuló állandó légáram szállítja a gyűjtőedénybe a behelyezett szitakazetta rostáin keresztül.

7.2.1.4 Köves malom

Az előzőleg kalapácsos darálóban durvára őrölt paprikát köves malomban őröltük finom porrá. A köves malom az egyetlen berendezés, amely alkalmas finom por előállítására a viszonylag nagy olajtartalmú növényből. A köves malom két egymásra helyezett lapos henger alakú kőből áll, amelyek közül az alsó mozdulatlan, míg a felső forog. A szemcsék őrlése a két kő között valósul meg.

7.2.2 Szárazanyag-tartalom meghatározása

A minták nedvességtartalmát az MSZ 6830/3-77 szerint határoztam meg. A mintából 15 – 20 g-ot mértem be mérőedénybe és 105°C-os szárítószekrényben súlyállandóságig (legalább 3 órán át) szárítottam. A mérésekből mintánként 3-3 párhuzamos vizsgálatot végeztem. A minták tömegének visszamérésével közelítettem az elpárolgott víz mennyiségét, melyből a szárazanyag-tartalom számítható. A párhuzamos mérések során az átlagtól való eltérés jellemzően ± 0,1 % volt.

7.2.3 Szemcseméret-eloszlás meghatározása

A minták szuperkritikus extrakcióját minden esetben megfelelő előkészítés előzte meg, mely aprítást jelentett. A mérés célja az adott extrakciós kísérletnél betöltött drog jellemző

szemcseeloszlásának meghatározása volt, melyből a fajlagos felület becsülhető. Ezt különböző átmérőjű szitákkal és szitarázó gép segítségével valósítottam meg. A szitálást 20 percig végeztem állandó rázási amplitúdó mellett. A szitálást a szuperkritikus extrakciós kísérletek után végeztem el, mert a kiindulási anyagnál a zsíros, illetve olajos részecskék összetapadhatnak. A mérésekből mintánként 3-3 párhuzamos vizsgálatot végeztem.

7.2.4 Kezdeti koncentráció meghatározása laboratóriumi Soxhlet-extrakcióval

A laboratóriumi készülék egy gömblombikból, és egy Soxhlet feltétből állt, amelybe egy, a bemért növényi drogot tartalmazó, papír hüvelyt helyeztem. A gömblombikba 200 ml oldószert (*n*-hexán, *n*-pentán) mértem be, majd refluxáltattam, amíg a lefolyó oldószer újra színtelen nem lett. A teljes oldható anyag-tartalom kivonásához 16 – 20 óra extrakciós időre volt szükség. Az extrakció befejezése után az oldószert vákuum-desztillálóval távolítottam el. A mérésekből mintánként 3-3 párhuzamos vizsgálatot végeztem. A nyert extraktum mennyiségét a szárított drog 100 grammjára vonatkoztatva %-ban fejeztem ki. A párhuzamos kísérletek során az átlagos értéktől való eltérés jellemzően ± 0,6 % volt.

7.2.5 A fajlagos hézagtérfogat meghatározása

A töltet egyik fontos jellemzője a fajlagos hézagtérfogat. A fajlagos hézagtérfogat számítására a következő összefüggés ismert:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\delta}{\rho_s} \qquad (7\text{-}1)$$

Ahol:

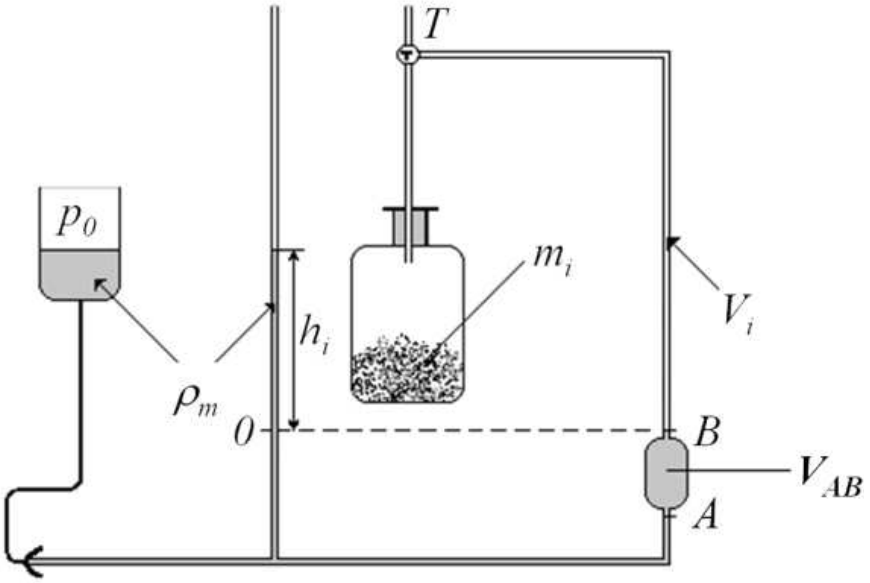
ε	a fajlagos hézagtérfogat (m^3/m^3),
δ	a halomsűrűség (kg/m^3),
ρ_s	a drog sűrűsége (kg/m^3).

7.2.5.1 Halomsűrűség meghatározása

A halomsűrűség az anyag tömegének, valamint az anyag- és a hézagtérfogat összegének a hányadosa. Az ömlesztett anyag teljes térfogatát a töltetmagasság és az extraktor keresztmetszet ismeretében számítottam. A bemért drog tömegének, és ömlesztett térfogatának ismeretében a halomsűrűség számítható. Párhuzamos kísérletek esetén többször meghatároztam azonos minta halomsűrűségét, és azt tapasztaltam, hogy a párhuzamos eredmények az átlagos értékhez képest ± 3 % eltéréssel jellemezhetőek.

7.2.5.2 Növényi anyagok sűrűségének meghatározása

Egy anyag sűrűségét tömegének és térfogatának hányadosaként kapjuk. A tömeg meghatározása nem jelent különösebb gondot, azonban szemcsés szilárd anyagok térfogatának mérése nem egyszerű feladat. Mivel a növényi minták bizonyos összetevői folyadékban oldódnak a hagyományos folyadék piknométer nem használható. A sűrűség meghatározását Hofsäss-féle légpiknométerrel végeztem, amely a készülékbe zárt levegő térfogatának meghatározását teszi lehetővé. A készülékbe zárt levegő térfogata üresen és bizonyos anyag bemérések mellett meghatározható, amelyek különbségeként a bemért anyag térfogata számítható. A Hofsäss-féle légpiknométer vázlata a 7-1. ábrán látható [80].



7-1. ábra. Hofsäss-féle légpiknométer

A *T* csap légkörre nyitásával biztosítottam, hogy a műszerben lévő levegő nyomása légköri (p_0) legyen. Ezután a mozgatható nívóedény segítségével a mérőfolyadék szintjét az *A* jelre állítottam és a *T* csap elzárásával zártam a rendszert, amelynek nyomása és térfogata rendre p_0 és V_0, majd a nívóedény emelésével a mérőfolyadék szintjét *B* jelig növeltem. Ebben az esetben a rendszerbe zárt levegő térfogata az *A* és a *B* jel közötti térfogattal (V_{AB}) csökken, amely pontosan ismert műszerjellemző, míg a kompresszió utáni nyomás (*p*) az alábbi képlettel számítható a légkörre nyitott manométer kitérésének (h_0) ismeretében[80]:

$$p = p_0 + \rho_m h_0 g \tag{7-2}$$

Ahol:

ρ_m a mérő folyadék sűrűsége (kg/m^3).

Állandó hőmérsékletet feltételezve, a térfogat és a nyomás szorzata állandó:

$$p_0 V_0 = (p_0 + \rho_m h_0 g)(V_0 - V_{AB}) \tag{7-3}$$

Ebből V_0, az üres készülékbe zárt levegő térfogata kifejezhető:

$$V_0 = \frac{(p_0 + \rho_m h_0 g)}{\rho_m h_0 g} V_{AB} \tag{7-4}$$

A készülékbe ismert (m_1) tömegű anyagot mérve a fenti összefüggés (7-4) az alábbira (7-5) módosul:

$$V_1 = \frac{(p_0 + \rho_m h_1 g)}{\rho_m h_1 g} V_{AB} \tag{7-5}$$

A két térfogat (V_1-V_0) különbsége a bemért anyag térfogata.

Általánosságban m_i anyag bemérésekor a sűrűség a következő képlettel számítható.

$$\rho_s = \frac{m_i}{V_0 - V_i} = \frac{m_i}{V_{AB}} \frac{\rho_m h_0 g}{p_0} \frac{h_i}{h_i - h_0} \tag{7-6}$$

A mérési hiba csökkentése érdekében a mérést egy minta esetén többször is elvégeztem különböző bemért anyagmennyiségek mellett. A (7-6) egyenletből a manométer kitérés reciproka ($1/h_i$) kifejezhető a bemért anyagtömeg (m_i) lineáris függvényében.

$$\frac{1}{h_i} = -\frac{\rho_m g}{\rho_s p_0 V_{AB}} m_i + \frac{1}{h_0} = a m_i + b \tag{7-7}$$

A mérési pontokra egyenest illesztve, az egyenes meredekségéből a sűrűséget a (7-8) egyenlettel számoltam:

$$\rho_s = -\frac{\rho_m g}{a p_0 V_{AB}} \tag{7-8}$$

Mintánként 3-3 párhuzamos kísérletet végeztem, és azt tapasztaltam, hogy a párhuzamos mérésekkel nyert sűrűség értékek az átlagos értékhez képest ± 3 % eltéréssel jellemezhetőek.

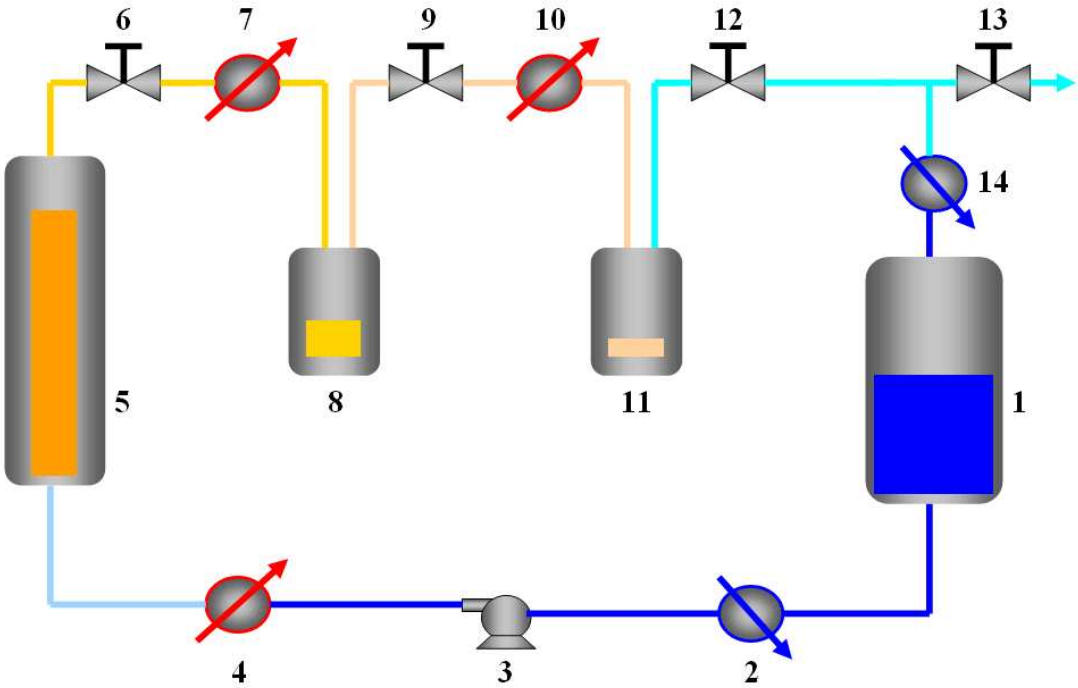
7.2.6 Büdöske kivonat oldhatóságának becslése

Büdöske kivonat oldhatóságának (y^*) becslésére 350 bar nyomású és 55°C hőmérsékletű szén-dioxidban egy változtatható térfogatú, zafír ablakos szuperkritikus készüléket (New Ways of Analytics GmbH, Lörrach, Németország) használtam. Az adott nyomáson túltelített oldatot állítottam elő a készülékben, majd állandó nyomáson növeltem a cella térfogatát szén-dioxid betáplálás mellett. Eközben a zafír ablakon keresztül figyeltem a keveréket. Amikor a teljes mennyiség feloldódott és egyetlen tiszta fázis volt látható, lassan csökkentettem a nyomást a cella térfogatának növelésével, amíg az oldat opálos nem lett. Az oldhatóságot a bemért kivonat tömegéből és az adott cella térfogatból számítottam.

7.2.7 Szuperkritikus extrakció

7.2.7.1 Félüzemi méretű szuperkritikus extrakció

Félüzemi méretű extrakciós kísérleteket a Vegyipari Műveletek Tanszék által kifejlesztett, majd többször módosított nagynyomású extraktorral végeztem. Ez egy szakaszos működésű, maximum 500 bar nyomáson és 200°C hőmérsékleten üzemeltethető 5 liter térfogatú saválló acélból készült tartály. A felhasznált szén-dioxid kereskedelmi forgalomban lévő kb. 60-65 bar nyomású tartályokban, folyékony halmazállapotban áll rendelkezésünkre. A 7-2. ábrán a szuperkritikus félüzemi extrakciós berendezés folyamatábrája látható.



7-2. ábra. Félüzemi méretű szuperkritikus extrakciós készülék

A megfelelően előkészített mintát az extraktor töltettartó betétcsövébe mértem. A szén-dioxid a tartályból (1) egy hűtőn (2) keresztül a szivattyúba (3) kerül, ahol a megfelelő nyomásra komprimáljuk. Ezután az előmelegítőben (4) kívánt (kritikus érték feletti) hőmérsékletre melegítjük az oldószert. A már szuperkritikus állapotú szén-dioxid az extraktorban (5) kioldja az oldható komponenseket, majd egy nyomáscsökkentő szelepen (6) és egy hőcserélőn (7) keresztül jut az első szeparátorba (8), ahol kiválnak az adott nyomáson és hőmérsékleten nem oldható komponensek. Ezután újabb nyomáscsökkentő szelepen (9) és melegítőn (10) keresztül jutunk a második szeparátorba (11), ahol a nyomás és hőmérséklet viszonyoktól függően újabb anyagkiválás lehetséges. A szeparátorokban megfelelő körülményeket (nyomás, hőmérséklet) alkalmazva frakcionált szeparáció valósítható meg. A második szeparátorból a szén-dioxid egy nyomáscsökkentő szelepen (12) keresztül, egy hűtő hőcserélőben kondenzálva, a szén-dioxid tartályba (1) vagy további nyomáscsökkentés (13) utána a környezetbe vezethető.
A mérés folyamán, egy digitális mérőműszeren az oldószer tömegárama (kg/h), hőmérséklete (°C), sűrűsége (kg/m^3), össztömege (kg) nyomon követhető. A szeparátorokban összegyűlt anyag mennyiségét adott időközönként megmértem. A bemért drog szárazanyag-tartalmából és a kinyert extrakt tömegéből hozamot számoltam. A mérést addig folytattam, amíg a hozam változása 1 óra alatt több volt, mint 0,1 %.

Az extraktor belsejében kialakult koncentráció profil meghatározása megszakításos extrakciós kísérlettel:

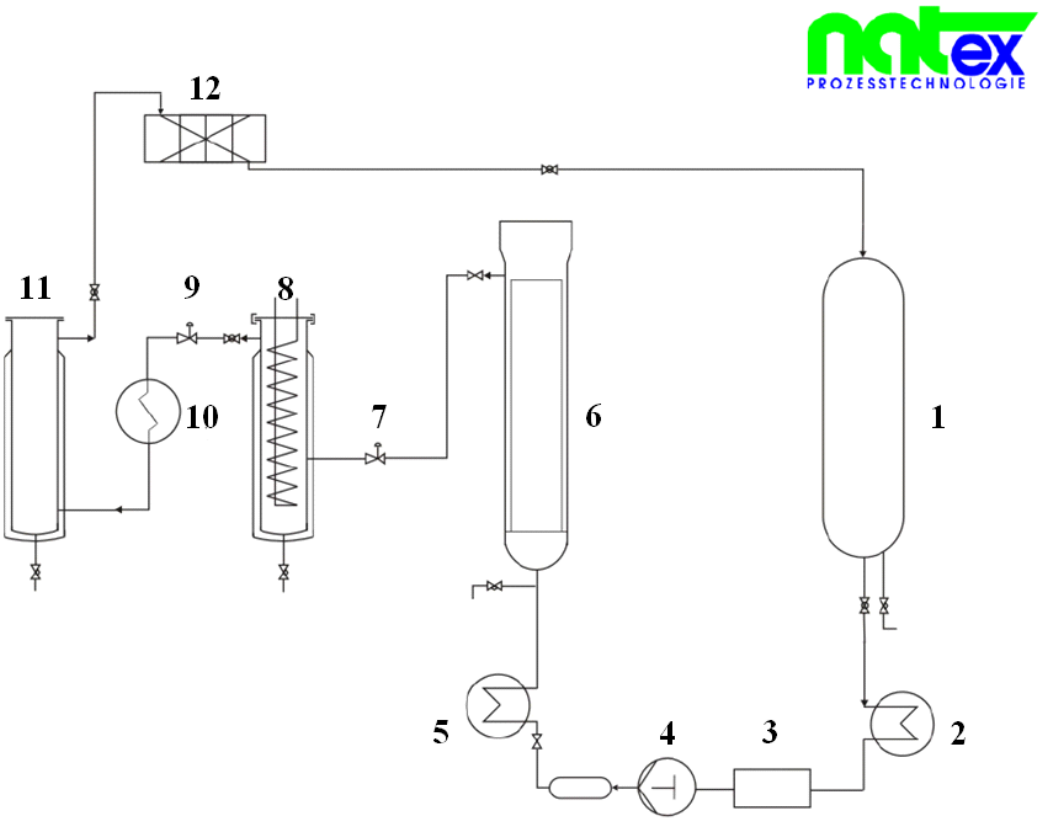
Kukoricacsíra és paprika minták szuperkritikus extrakciója esetén a hozam értékek mérése mellett, megszakított extrakciós kísérleteket is végeztem. A megszakított extrakciós kísérletek során a fentiekkel megegyező módon végeztem az extrakciót, azzal a különbséggel, hogy a töltetet szűrővászonnal 10 egyenlő részre osztottam. Az extrakció után az egyes töltet egységek maradék koncentrációját hagyományos oldószeres Soxhlet-extrakcióval határoztam meg, *n*-hexán oldószerrel. Az extrakciót azonos körülmények között többször megismételtem eltérő extrakciós időt alkalmazva, így a maradék koncentráció profil meghatározható volt eltérő extrakciós idő esetén.

Frakcionált szeparáció:

Paprika minta szuperkritikus extrakciója során a minták frakcionált szeparációját valósítottam meg. Ebben az esetben az extraktor nyomása és hőmérséklete rendre 450 bar és 50°C volt. A szeparációs körülmények hatásának megállapítása érdekében az I. szeparátor nyomását 160 bar és 240 bar között, míg a hőmérsékletét 35°C és 55°C között változtattam, 3^2 kísérletterv szerint. A második szeparátorban 20 bar nyomást, illetve 25-30°C hőmérsékletet állítottam be, így a szeparátort elhagyó oldószer már nem tartalmazott oldott komponenseket. Az egyes szeparátorokban összegyűlt anyagmennyiséget bizonyos időközönként megmértem, majd külön gyűjtöttem.

7.2.7.2 Üzemi méretű szuperkritikus extrakció

Az üzemi méretű szuperkritikus extrakciót egy 80 L extraktor térfogatú berendezéssel végeztük (NATEX Prozesstechnologie GesmbH, Ternitz, Ausztria). Az extrakciós rendszer egy speciális gyors záró rendszerrel felszerelt, maximum 550 bar nyomáson, valamint 150°C hőmérsékleten üzemeltethető extraktorból, két szeparátorból, egy nagynyomású szivattyúból, hűtő-, fűtő rendszerből, valamint egy szén-dioxid tárolására használt tartályból áll. A berendezés egy számítógépes irányító rendszer segítségével üzemeltethető. Az üzemi méretű extrakciós berendezés folyamatábrája a 7-3. ábrán látható.

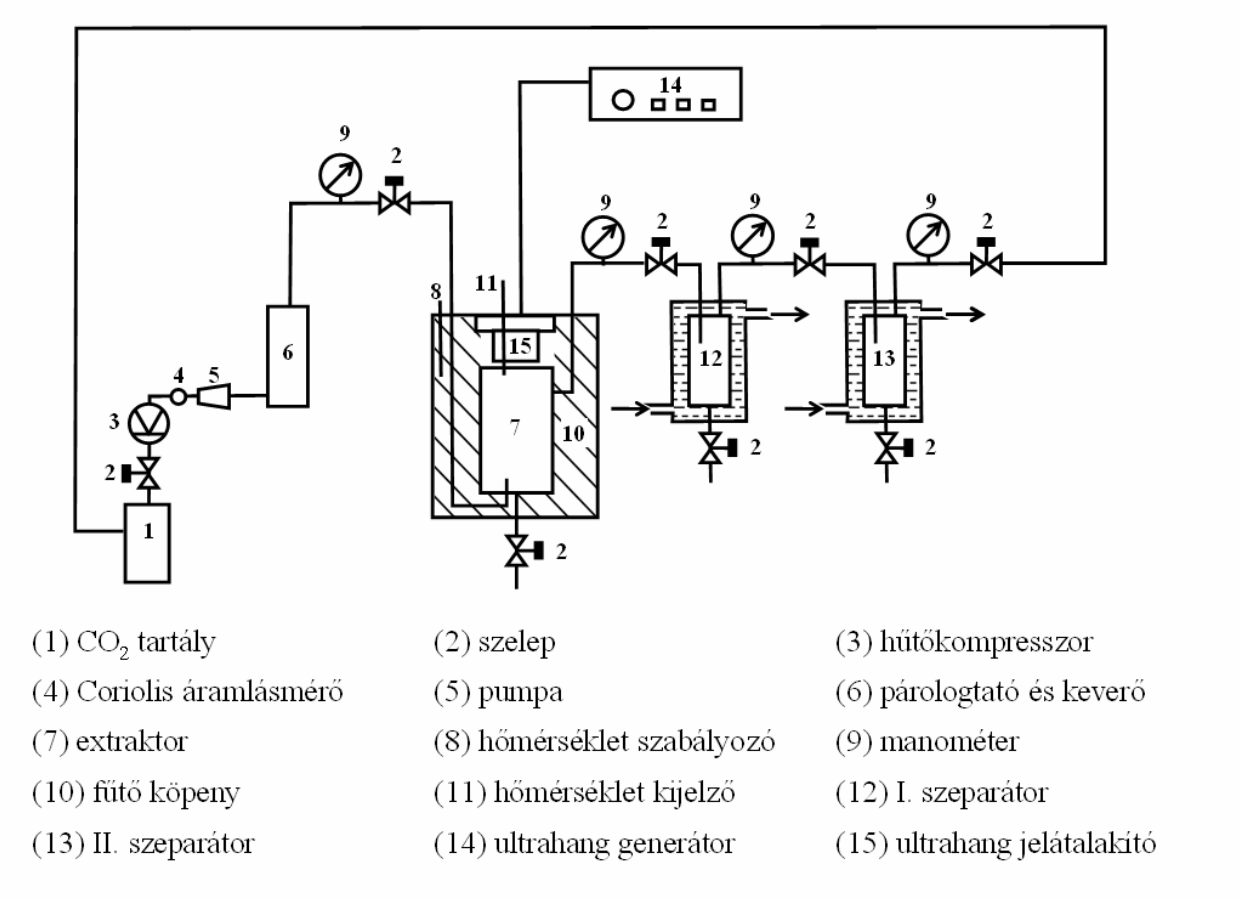


7-3. ábra. Üzemi méretű szuperkritikus extrakciós készülék

Az extrahálandó kiindulási anyagot a 80 liter térfogatú (D_E=28,5 cm, H_E=130 cm) töltettartó betétcsőbe töltöttük, majd emelőrendszerrel az extraktorba helyeztük. Az első szeparátor 40 liter térfogatú, maximum 300 bar nyomáson és 120°C hőmérsékleten, míg a második 30 liter térfogatú, maximum 80 bar nyomáson és 120°C hőmérsékleten üzemeltethető tartály. A tároló tartályból (1) érkező 50 bar nyomású és körülbelül 12°C hőmérsékletű szén-dioxidot egy előhűtővel (2) 5°C hőmérsékletűre hűtöttük, majd egy áramlásmérőn (3) vezettük keresztül. Ezután egy nagynyomású szivattyúval (4), a szén-dioxid nyomását a kívánt értékre állítottuk. A nagynyomású szén-dioxid hőmérsékletét ezután egy előmelegítővel (5) a szükséges értékre emeltük, majd az extraktorba (6) tápláltuk. A szuperkritikus fázisú oldatot az extraktorból kilépve egy nyomáscsökkentő (7) szelepen vezettük keresztül, ahol a nyomás az első szeparátorban (8) beállított nyomására csökkent. Az extrakt a szén-dioxidtól elválva az első szeparátor aljában gyűlt össze, melyet, adott időközönként, előre lemért tömegű főzőpohárba eresztettünk. Az oldószer ezután egy nyomáscsökkentő szelepen (9) és egy hőcserélőn keresztül (10) a második szeparátorba (11) jutott. A második szeparátor után elhelyezett aktív szén szűrővel biztosítottuk, hogy a szeparátort elhagyó áram oldott anyag mentes legyen. A szén-dioxid gázt ezután kondenzáltattuk (12), majd visszavezettük a szén-dioxid tartályba (1).

7.2.7.3 Ultrahanggal segített szuperkritikus extrakció

A szuperkritikus extrakciós készülék (Huali Pump Co. Ltd., Hangzhou, Kína), amely alkalmas ultrahanggal segített és ultrahang alkalmazása nélküli extrakció végrehajtására a 7-4. ábrán látható.



7-4. ábra. Ultrahanggal segített szuperkritikus extrakció megvalósítására alkalmas berendezés

Az ultrahang generátorral felszerelt készüléket a Dél Kínai Műszaki Egyetem (Guangzhou, Kína) tervezte. A Langevin típusú ultrahang szondát az extraktor felső részében helyezték el. A szondát elektromos jelekkel egy ultrahang generátor irányítja, amely folyamatos állítható teljesítményű ultrahang kimenetet eredményez két különböző frekvencián (25 és 33 kHz). Az ultrahang generátor egy speciális elektromos áramkörből, amely biztosítja az állandó teljesítmény kimenetet a szuperkritikus extrakció során, valamint egy erősítőből áll. Az ultrahang kimenő teljesítménye 0 és 400 W között módosítható. A maximális nyomás és hőmérséklet az ultrahang generátorral felszerelt készülékben 350 bar és 55°C volt. Körülbelül 100 g darált büdöske mintát mértünk az extrakciós edénybe (H_E=350 mm; D_E=60 mm). A folyadék szén-dioxidot először egy hűtő hőcserélőn, majd kívánt nyomáson az extraktorba tápláltuk egy három dugattyús pumpával. Az extraktorban a nyomást az extraktor kivezető csövén elhelyezett manuális szelep szabályozásával tartottuk állandó szinten 5 bar pontossággal. Az extraktort egy 0,5°C pontossággal szabályozható hőmérsékletű elektromos köpennyel fűtöttük. Az extraktort elhagyva az oldott komponenseket tartalmazó szén-dioxid az első szeparátorba lépett, ahol a szeparációs körülmények (40°C, 60-80 bar) között oldhatatlan büdöske extrakt kivált. Az oldott víz és egyéb illékony komponensek a második szeparátorban váltak ki (20°C, 40-60 bar). A II. szeparátort elhagyó szén-dioxid recirkuláltatható a tartályba. A szén-dioxid tömegáramát egy Coriolis áramlás mérővel mértük.

Ultrahang alkalmazásával és alkalmazása nélkül végzett szuperkritikus extrakció:

Hozzávetőleg 100 g őrölt büdöske mintát mértünk az 1 L térfogatú szuperkritikus extraktorba (Huali Pump Co. Ltd., Hangzhou, Kína), majd 350 bar nyomáson, 55°C-on 6 órán át extraháltuk ultrahang (teljesítmény: 240 W, frekvencia: 25 kHz kezelési idő/teljes idő: 6 s/9 s)

alkalmazásával és alkalmazása nélkül egyaránt. A kinyert hozam értékét minden egyes órában meghatároztuk.

7.2.8 Analitikai módszerek

7.2.8.1 Összes színezéktartalom meghatározása:

Módszer I.:

A paprika minták összes színezéktartalmát spektrofotometriás módszerrel határoztuk meg egy Beckman DU-65 típusú spektrofotométerrel (Beckman Coulter, Fullerton, CA, USA). Kb. 0,5 g paprika extraktumot pontosan lemértünk (*s*), majd *n*-hexán oldószerrel pontos térfogatra (*V*) hígítottunk. Az oldat extinkcióját (*E*) 450 nm-en mértük. A minta összes karotenoid koncentrációját az alábbi összefüggéssel (7-9) határoztuk meg:

$$x_{szín} = \frac{E \cdot V \cdot 10}{E_{1cm}^{1\%} \cdot s} (mg / g) \qquad (7\text{-}9)$$

Az 7-9 összefüggésben szereplő $E_{1cm}^{1\%}$, a specifikációs extinkciós koefficiens, amelynek értéke 1 %-os kapszantin oldatra, az adott hullámhosszon, 1 cm-es küvettában, hexán oldószerben 2300.

Módszer II.:

A paprika olaj minták összes színezéktartalmának meghatározását az MSZ-9681/5-76 alapján is elvégeztük egy Camspec M501 típusú spektrofotométerrel (Camspec, Cambridge, Egyesült Királyság).

Kb. 0,005 g paprika olaj mintát mértünk analitikai pontossággal egy mérőlombikba, majd benzol oldószerrel pontos térfogatra (*V*) hígítottuk. A minták extinkcióját (*E*) vak mintaként tiszta benzolt alkalmazva, 1 cm-es küvettában 477 nm-en mértük.

Referencia oldatként 1,35 g hat kristályvizes kobalt-kloridot, valamint 0,0125 g kálium-bikromátot oldottunk 5%-os kénsav oldatban, majd kénsav oldattal 100 ml-re hígítottuk. Az ily módon nyert oldat extinkcióját (E_r) vak mintaként 5 %-os kénsav oldatot alkalmazva, 477 nm-en, 1 cm-es küvettában mértük. A műszer és a küvetta kalibráló faktorát az alábbi képletből (7-10) nyertük:

$$f = \frac{0{,}315}{E_r} \qquad (7\text{-}10)$$

Az összes színezéktartalmat (mg/g) kapszantinra kifejezve az alábbi összefüggésből (7-11) számítottuk.

$$x_{szín} = \frac{E \cdot f \cdot V \cdot 10}{1826 \cdot s} (mg / g) \qquad (7\text{-}11)$$

7.2.8.2 Összes kapszaicin-tartalom meghatározása:

Minta előkészítés:

Paprika por: 2,5 g finomra porított drogot 100 ml metanollal 30 percig ázni hagytunk. Ezután a keveréket 15 percre ultrahangos fürdőbe helyeztük, majd 100 ml-es mérőlombikba szűrtük, a lombikot és a szűrőt metanollal átmostuk. Az oldatot metanollal 100 ml-re hígítottuk.

Paprika olaj: 0,4 g olajat háromszor extraháltunk 8 ml metanollal ultrahangos fürdőben 3x5 percig. A metanolos frakciókat dekantálással választottuk el az olajtól, majd az egyesített frakciókat mérőlombikba szűrtük és 25 ml-re hígítottuk metanollal.

Minta tisztítás:

A nyers metanolos kivonatok tisztítását Supelclean LC-8 (500 mg/3ml) mikrooszlopon végeztük, amelyet előzetesen 5 ml metanollal aktiváltunk. Először 7,50 ml kivonatot vittünk fel az oszlopra, majd 2,5 ml metanolt. Az oszlopról nyert eluátumot mérőlombikban 10,00 ml-re

hígítottuk metanollal. Ezzel a tisztítási lépéssel a kromatogram végén lévő (fordított fázis esetén) nagy retenciós idejű apoláris vegyületeket távolítottuk el.

HPLC analízis:

A tisztított minták komponenseit Surveyor HPLC készülékkel mértük (Thermo, San Jose, CA, USA), melynek fontosabb részei: kvaterner gradiens pumpa, automata mintaadagoló és diódasoros detektor.

A tartalmi meghatározás a Ph. Hg. VIII. vizsgálati módszerén (Capsici fructus, Novinamid és tartalmi meghatározás cikkelyek) alapul.

A komponensek elválasztása Phenomenex Gemin 5 μm C6-Phenyl fordított fázisú oszlopon (250x4,6 mm i.d., Torrance, CA, USA) történt, Phenomenex SecurityGuard C6-Phenyl (8x3 mm i.d.) előtét oszlop alkalmazása mellett. Az oszlophőmérséklet 30°C, az injektált minta 5 μl volt. Mozgó fázisként acetonitril (43,3 rész) és 1 g/l töménységű kénsav (56,7 rész) elegyét alkalmaztuk, 1,0 ml/perc áramlási sebesség mellett.

Az alkaloid csúcsok azonosítása standard addícióval (kapszaicin) és/vagy online abszorpciós-spektrum alapján, diódasoros detektor alkalmazásával történt. A nordihidrokapszaicin, kapszaicin, novinamid, és dihidrokapszaicin csúcsok elúciós sorrendje megegyezett a gyógyszerkönyvi módszerben megadott sorrenddel.

A kvantitatív meghatározás 225 nm-en történt. A mennyiségi meghatározáshoz 1, 5, 20 és 80 μl/ml kapszaicint tartalmazó standard oldatot készítettünk metanollal. A kapszaicin kalibrációs görbéjét úgy nyertük, hogy a csúcs alatti területeket ábrázoltuk a megfelelő koncentrációk függvényében. A minták kapszaicin-tartalmát a csúcs alatti területből a kalibrációs görbe segítségével számoltuk. A nordihidrokapszaicin, a novinamid és a dihidrokapszaicin mennyiségét is a kapszaicin kalibrációs görbéje alapján becsültük, tekintettel szerkezetük és UV spektrumuk erős hasonlóságára. A kalibrációs egyenes egyenlete az alábbi (7-12) volt:

$$A = 30660{,}9 \cdot C - 3704{,}13 \qquad (7\text{-}12)$$

Az így nyert C (μg/ml) értékéből a paprika olaj kapszaicin-tartalmát (mg/g) az alábbi összefüggések (7-13) szerint számoltuk:

$$x_{kapsz} = C / 30 \cdot s \qquad (7\text{-}13)$$

A paprika por kapszaicin-tartalmát (mg/g) a képlet (7-14) alapján számoltuk.

$$x_{kapsz} = C / 7{,}5 \cdot s \qquad (7\text{-}14)$$

8. A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ MODELLEZÉSE

A szuperkritikus extrakció leírására a már a 6.11 fejezetben bemutatott Sovová modellt választottam. A választott modell egyrészt oldható anyag-tartalomtól függetlenül használható az extrakciós hozamgörbék, illetve az extraktorban kialakuló koncentráció profil meghatározására, másrészt a felhasznált dimenziómentes modellparaméterek (Q, S, τ, q) visszavezethetőek az extrakció körülményeitől vagy a töltet jellemzőitől függő fizikai paraméterekre.

8.1 A MODELLEZÉS MENETE

A modellezés során az első lépés a paraméterek meghatározása. A paraméterek 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. A már meghatározott paraméterek ismeretében a Q dimenziómentes modellparaméter, valamint a τ minimális extrakciós idő számítható. A paraméterek meghatározásának menetét részletesen a következő (8.2) fejezetben mutatom be. Munkám során törekedtem arra, hogy minél több paramétert határozzak meg független mérésekből, ezzel minimalizálva az illesztendő paraméterek számát.
A fennmaradó paramétereket (S dimenziómentes modellparaméter, q felületen lévő anyaghányad) a kísérleti eredményekre történő görbeillesztéssel határoztam meg. A kísérleti eredményekre (hozam az idő függvényében és / vagy maradék koncentráció a töltetmagasság koordinátájának függvényében) történő görbeillesztést egy számítógépes programmal végeztem. A programot úgy készítettem el, hogy a számított modellparaméterek ismeretében az illesztendő paraméterek módosításával minimalizálja az eltérést a kísérleti úton nyert és Sovová egyenleteivel számított hozam, illetve koncentráció értékek között. A számítógépes program működését részletesen a 8.3 fejezetben mutatom be.
Mivel az S dimenziómentes modellparaméter arányos az anyagátadási tényezővel a szilárd (k_s) fázisban, az említett dimenziómentes modellparaméter ismeretében az anyagátadási tényező meghatározható a (6-73) egyenletet átrendezve:

$$k_s = \frac{S\dot{m}_f (1-\varepsilon) y^*}{m_s a_p x_0} \tag{8-1}$$

A másik illesztendő paraméter a felületen lévő könnyen oldható anyaghányad (q), amely a kiindulási anyag egy fontos jellemzője, hiszen ez határozza meg, hogy az oldható komponensek mekkora hányada extrahálható gyorsan (az oldhatósággal arányosan), és mekkora lassan (a belső diffúzióval arányosan).

8.2 MODELLPARAMÉTEREK MEGHATÁROZÁSA

8.2.1 A szuperkritikus szén-dioxid sűrűségének számítása

A szén-dioxid sűrűségének számítási egyenletét a 3.1 fejezetben mutattam be részletesen. Egy Excel munkalapot készítettem, mely Solver segítségével a Bender állapotegyenletet felhasználva a szuperkritikus állapotú szén-dioxid sűrűségét számítja adott nyomáson és hőmérsékleten. Az Excel munkalap tartalmaz egy Visual Basic programot, amellyel a Solver egymás után többször lefuttatható, így adatsorok számítására is alkalmas.

8.2.2 A szuperkritikus szén-dioxid viszkozitásának számítása

A szén-dioxid viszkozitásának számítására a Reynolds és a Schmidt szám meghatározásához van szükség. A szén-dioxid sűrűségének ismeretében, adott hőmérsékleten a viszkozitást Vesovic és munkatársai által javasolt egyenlettel (3-3) számítottam [14].

8.2.3 Oldhatóság meghatározása

Kukoricacsíra, tökmag, paprika minták esetén az oldható komponensek nagy részét trigliceridek teszik ki. A trigliceridek oldhatóságának számítására a szén-dioxid sűrűségének és hőmérsékletének ismeretében del Valle és munkatársai által javasolt empirikus egyenletet (3-11) alkalmaztam [26].
Mivel az említett egyenlet elsősorban trigliceridek oldhatóságának meghatározásához alkalmazható, más kiindulási anyagok (pl. körömvirág) esetén az extrakciós görbe kezdeti meredekségéből becsültem az oldhatóságot.
Büdöske minták esetén, az oldhatóságot a 7.2.6 fejezetben bemutatott módszerrel határoztam meg.

8.2.4 Diffúzió számítása szuperkritikus szén-dioxidban

A diffúziós együttható (D_{12}) az oldott anyag fő komponensének ismeretében a 3.3.2 fejezetben bemutatott, Eaton és Akgerman (1997) által javasolt egyenlet segítségével becsülhető [18]. A szerzők szerint az irodalomból vett kísérleti adatok és a számított eredmények jó egyezést mutattak, így a diffúziós tényező meghatározására én is a (3-6) egyenletet választottam.
Az oldott anyag molekula tömegének (M_2) és molekula átmérőjének (σ_2), a főkomponensek molekulatömegét, valamint a molekulákat gömbnek feltételezve a molekulatömeg és sűrűség ismeretében egy molekula térfogatából számítható átmérőt használtam.

8.2.5 A kezdeti koncentráció meghatározása

Az oldható komponensek kezdeti koncentrációját teljes kimerülésig folytatott laboratóriumi Soxhlet-extrakcióval becsültem, *n*-hexán vagy *n*-pentán oldószert alkalmazva, mivel ezen oldószerek oldhatósági paramétere hasonló a szuperkritikus szén-dioxid oldhatósági paraméteréhez. A laboratóriumi Soxhlet-extrakció módszerét a 7.2.4 fejezetben mutattam be.

8.2.6 A külső anyagátadási tényező becslése

Számos összefüggés ismert, amely a Sherwood szám, illetve a Reynolds szám és a Schmidt szám között ad összefüggést, amelyek közül néhányat már a 3.5 fejezetben bemutattam. A Reynolds szám az oldószer lineáris sebessége, a jellemző szemcseméret, valamint az oldószer sűrűség és viszkozitás ismeretében, míg a Schmidt szám az oldószer viszkozitás és sűrűség, továbbá a diffúziós tényező ismeretében számítható. A Sherwood szám számításához a (3-17k) összefüggést választottam, amelyre Mongkholkhajornsilp és munkatársai jó illeszkedést értek el 0,1689 – 1,2918 Reynolds, illetve 6 – 25 Schmidt tartományban [36]. Mivel a Sherwood szám a jellemző szemcsemérettől, a diffúziós tényezőtől, valamint a külső anyagátadási tényezőtől függ, a (3-18) egyenletet átrendezve a külső anyagátadási tényező a (8-2) összefüggésből számítható.

$$k_f = \frac{D_{12} Sh}{d_{sv}} \tag{8-2}$$

8.2.7 A minta halomsűrűségének, sűrűségének, fajlagos hézagtérfogatának meghatározása

Az extrakciós kísérlet előtt és után egyaránt meghatároztam a töltetmagasságot az extraktorban. A minta halomsűrűségét a bemért anyag tömegének és a töltetmagasság, illetve az extraktor keresztmetszet alapján számított halomtérfogatának ismeretében számítottam.
A minták sűrűségének meghatározását Hofsäss-féle légpiknométerrel végeztem a 7.2.5.2 fejezetben bemutatott módszer szerint. A sűrűség és a halomsűrűség ismeretében a fajlagos hézagtérfogat a (7-1) összefüggéssel számítható.

8.2.8 Szemcseméret és fajlagos felület meghatározása

A különböző módon őrölt minták szemcseméret-eloszlását, jellemző szemcseméretét mintánként 3 párhuzamos szitálási kísérlettel határoztam meg a 7.2.3 fejezetben bemutatott módszer alapján. Az adott szemcseméret-eloszlás jellemzésére a 4.1 fejezetben bemutatott RRB modellt (4-1) illesztettem STATISTICA program alkalmazásával. Az illesztés eredményeként, az egyes kiindulási anyagok esetén, meghatároztam az RRB modellparamétereit, a jellemző szemcseméretet (d_0), valamint az egyenletességi tényezőt (n). A párhuzamos kísérletek során a jellemző szemcseméret, illetve az egyenletességi tényező az átlagos értéktől rendre ±5 %, illetve ±10 %-al tért el. Az említett paraméterek ismeretében a felületi-térfogati átmérő (d_{sv}) számítható, amelyből a fajlagos felületet (a_t) a (4-7) egyenletet felhasználva kaptam.

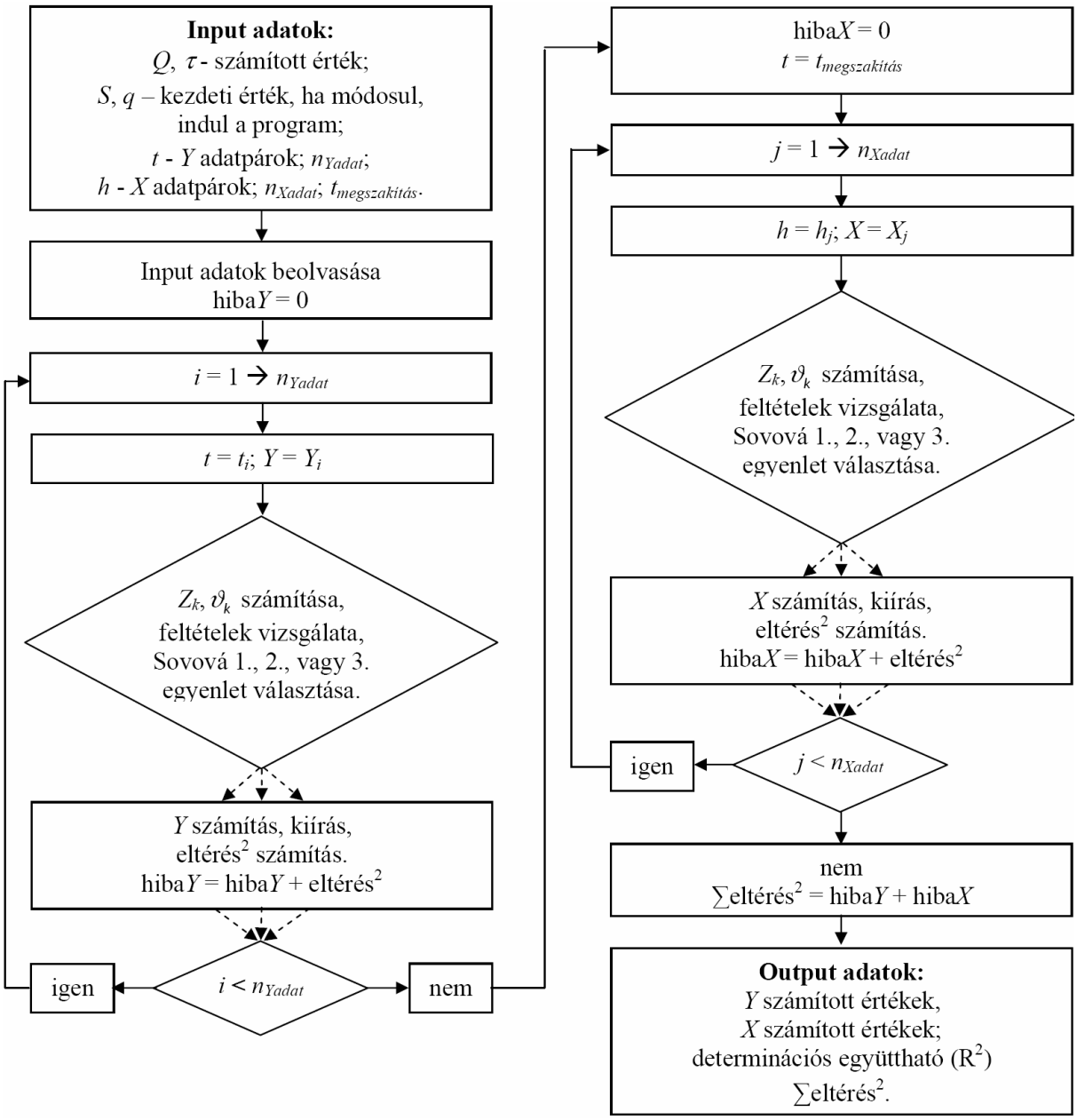
8.2.9 Q dimenziómentes modellparaméter és τ minimális extrakciós idő meghatározása

A fenti paraméterek ismeretében a Q dimenziómentes modellparamétert, illetve a τ minimális extrakciós időt, rendre, a (6-67), (6-65) egyenleteket felhasználva számítottam.

8.3 SZÁMÍTÓGÉPES PROGRAM BEMUTATÁSA

A fennmaradó paramétereket 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 feltételei alapján kiválasztott egyenlet felhasználásával (6-83 vagy 6-84 vagy 6-85) 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 láthatjuk 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 az eltérések négyzetösszegét minimalizálva. 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.
Az illesztett modellparaméterek ismeretében az extrakciós hozam számítható az idő függvényében. A hozam mellett a modellparaméterek ismeretében meghatározható a töltet maradék koncentrációja egy adott idő pillanatban a hely függvényében, vagy akár egy tetszőleges helyen az idő függvényében. Ezekre a számításokra egy másik programot készítettem, amely a Sovová modell egyenleteit (6-80 – 6-85) felhasználva számítja a hozam, illetve a koncentráció értékeket.

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 program a kísérleti hozam (Y) – idő (t) adatpárok értékén, és számán (n_{Yadat}) kívül a maradék koncentráció (X) – hely (h) adatpárok értékét és számát (n_{Xadat}) is a munkafüzetből olvassa be. Az extrakció megszakításának ideje ($t_{megszakítás}$) 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. A módosított program input, output adatait, valamint blokksémáját a 8-1. ábrán mutatom be.



8-1. ábra. Hozam és koncentráció görbék együttes leírására alkalmas program blokksémája

9. MINTA JELLEMZŐK ÉS EXTRAKCIÓS KÖRÜLMÉNYEK HATÁSA

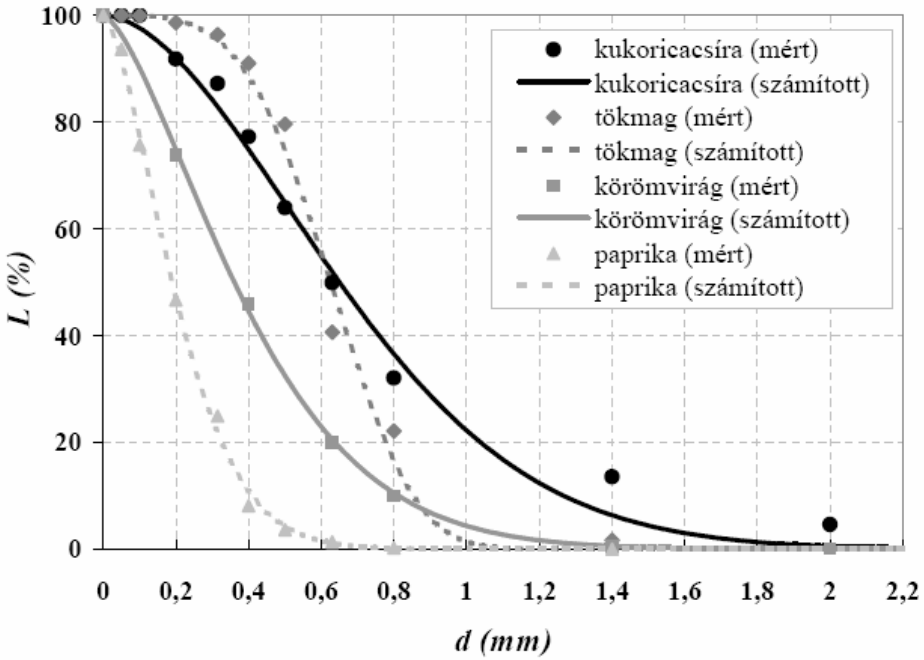
9.1 KÜLÖNBÖZŐ APRÍTÓBERENDEZÉSEK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

A kiindulási anyagok oldható anyag-tartalma, olajtartalma, nedvesség-tartalma szerint más és más aprító berendezés használata javasolt. A különböző berendezésekkel végzett aprítás után az egyes minták szemcseméret-eloszlását szitálással határoztam meg, majd a szitálási eredményekre a 4.1 fejezetben bemutatott RRB modellt illesztettem. A minták szárazanyag-tartalmát az aprítás után határoztam meg a 7.2.2 fejezetben bemutatott módszerrel.
Az RRB modell alkalmazhatóságát a különböző szárazanyag-, és oldható anyag-tartalmú mintákra (kukoricacsíra, tökmag, körömvirág, paprika), minden esetben más-más típusú aprítóberendezést alkalmazva vizsgáltam meg.
Az egyes minták nedvességtartalmát (w), oldható anyag-tartalmát (x_0), az aprítóberendezés típusát, valamint az RRB modellparamétereit és az illeszkedés jóságát a 9-1. táblázatban mutatom be.

9-1. táblázat. Eltérő szárazanyag-, és oldható anyag-tartalmú minták szemcseméret-eloszlása

Minta	w (%)	x_0 (%)	aprító típusa	d_0 (mm)	n (-)	R^2 (-)
kukoricacsíra	3,4	49,0	ütőkéses	0,80	1,8	0,9902
tökmag	7,1	47,8	kalapácsos	0,69	3,9	0,9892
körömvirág B	10,5	8,2	késes	0,46	1,5	0,9996
paprika A	7,9	11,1	köves malom	0,24	1,6	0,9983

A táblázatból látható, hogy a kukoricacsíra esetén a jellemző szemcseméret (d_0) jelentősen nagyobb, mint a többi mintánál. A magas kezdeti olajtartalom miatt ebben az esetben 1,5 mm lyukméretű rostát alkalmaztam, mivel kisebb lyukméret alkalmazása során a rosta néhány perc alatt eltömődött.
Az egyenletességi tényező (n) a szemcseméret sűrűség-, illetve eloszlásfüggvényének alakját határozza meg. A sűrűségfüggvény annál szélesebb, minél kisebb n értéke.
Habár a minta végső szemcseméret-eloszlása fontos paraméter, az aprító berendezés típusának kiválasztásánál egyéb tényezőket is figyelembe kell venni, úgymint a minta keménysége vagy szerkezete, kezdeti olajtartalma, illóolaj-tartalma, hőérzékenysége. Lágy anyagok őrlésére (virág, levél) a késes daráló, míg kemény anyagok (mag, gyökér) őrlésére a kalapácsos daráló a legjobb választás. Nagy olajtartalmú (~40-50 %) olajos magvak őrlésére az ütőkéses daráló, míg paprika minták aprítására a tradicionálisan alkalmazott köves malom a legalkalmasabb. Aprító választása során a melegedés is egy fontos paraméter. Amikor nagy mennyiségű anyagot aprítunk a dörzsölés hatására a készülék némileg felmelegszik, ezért hőérzékeny anyagok esetén késes daráló használata javasolt, amely talán az egyik legsokoldalúbb aprítógép.
A kísérletileg meghatározott szemcseméret-eloszlás adatokat, valamint az illesztett eloszlásfüggvényeket a négy különböző minta esetén a 9-1. ábrán mutatom be.
A 9-1. ábráról és a 9-1. táblázat utolsó oszlopában feltüntetett determinációs együttható (R^2) értékekből látható, hogy a választott modell jó illeszkedéssel írja le különböző aprítási eljárással előállított szitamaradványt.



9-1. ábra. A kísérletileg meghatározott és az RRB eloszlással számított szitamaradvány (L) a szita lyukméret (d) függvényében kukoricacsíra, tökmag, körömvirág és paprika minta esetén

A különböző aprító berendezésekkel előkészített nyersanyagok (tökmag, körömvirág, paprika) oldható anyag-tartalma is jelentősen eltér (9-1. táblázat). Az extrakciós kísérleteket 450 bar nyomáson végeztem. Az extrakciós hőmérséklet 40°C volt körömvirág, 50°C paprika, valamint 60°C tökmag minta extrakciója esetén. Meghatároztam a hozamgörbék matematikai leírásához szükséges további minta jellemzőket, amelyeket a 9-1. táblázat nem tartalmazott (bemért minta tömege – m_s, szilárd anyag sűrűsége - ρ_s, fajlagos hézagtérfogat - ε, fajlagos felület - a_t), amelyek értékeit a 9-2. táblázatban mutatom be.

9-2. táblázat. Különböző aprító berendezéssel őrölt minták jellemzése

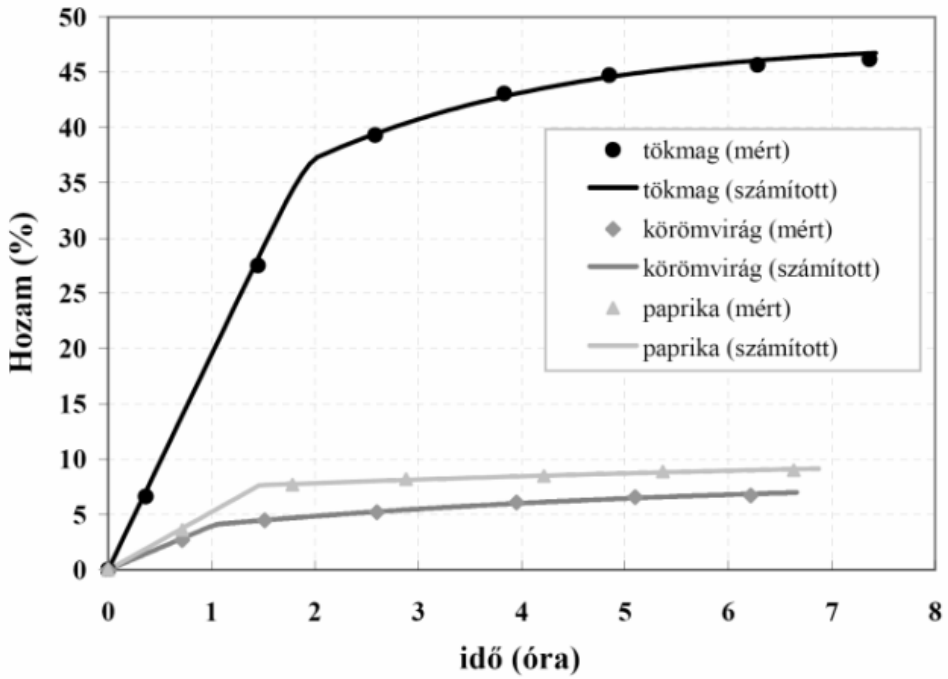
Minta	m_s (kg)	ρ_s (kg/m^3)	ε (m^3/m^3)	a_t (m^2/m^3)
tökmag	0,745	1210	0,674	3700
körömvirág A	0,869	1380	0,772	4250
paprika A	2,232	1450	0,597	24300

A fluid fázis jellemzői (oldószeráram - $\dot{m}_f$, sűrűség - ρ_f, telítési koncentráció - y^*, viszkozitás - η, diffúziós tényező - D_{12}, Reynolds szám - Re, Schmidt szám - Sc, Sherwood szám - Sh) a 9-3. táblázatban láthatóak.

9-3. táblázat. A fluid fázis jellemzői különböző aprító berendezésekkel őrölt minták extrakciója során

Minta	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
tökmag	6,99	914,5	0,0207	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}93\cdot10^{-9}$	1,44	17,5	0,416
körömvirág A	6,83	975,6	0,0051	$1{,}13\cdot10^{-4}$	$5{,}60\cdot10^{-9}$	0,714	20,7	0,310
paprika A	6,73	945,1	0,0174	$0{,}93\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	0,239	18,7	0,173

A tökmag és paprika minták esetén az oldhatóság (y^*) értékeket a (3-11) empirikus egyenlettel számítottam, amely elsősorban növényi olajok oldhatóságának becslésére alkalmazható, amíg körömvirág esetén az extrakciós görbék kezdeti meredekségéből becsültem, mivel a körömvirág tömbfázisként elsősorban hosszú apoláris szénláncú komponenseket tartalmaz.
A különböző aprító berendezéssel előkészített minták esetén a mért és a Sovová modellel számított hozam értékeket a 9-2. ábrán mutatom be.



9-2. ábra. A mért és számított hozam értékek tökmag, körömvirág és paprika minta esetén

A számított és illesztett modellparamétereket, az illeszkedés jóságára jellemző determinációs együtthatót (R^2), valamint az anyagátadási tényezőket a 9-4. táblázatban gyűjtöttem össze.

9-4. táblázat. Számított és illesztett modellparaméterek, a determinációs együtthatók (R^2), és anyagátadási tényezők különböző aprítóberendezéssel előkészített minták esetén

Minta / kísérlet	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (-)	R^2 (-)	k_f (m/s)	k_s (m/s)
tökmag	8847	15,2	1,10	0,679	0,9997	$4{,}66\cdot10^{-6}$	$11{,}0\cdot10^{-9}$
körömvirág A	7429	32,8	0,48	0,445	0,9984	$5{,}41\cdot10^{-6}$	$3{,}49\cdot10^{-9}$
paprika A	7633	478	0,23	0,665	0,9995	$1{,}02\cdot10^{-5}$	$0{,}51\cdot10^{-9}$

A bemutatott példából látható, hogy a Sovová modell jó illeszkedéssel írja le az extrakciós görbéket az előkészítés-, aprítás módjától, az oldható anyag mennyiségétől és minőségétől, valamint az extrakciós körülményektől (pl. hőmérséklet) függetlenül. Azonban a fenti példa nem alkalmas az egyes minta jellemzők (pl. oldható anyag-tartalom), illetve extrakciós körülmények modellparaméterekre gyakorolt hatásának megállapítására, mivel a többi paramétert (hőmérséklet, szemcseméret, oldható anyag összetétel) nem rögzítettem vagy nem is lehetett rögzíteni.

9.2 KÜLÖNBÖZŐ OLDHATÓ ANYAG-TARTALMÚ, OLAJTARTALMÚ MINTÁK EXTRAKCIÓJA

Mivel a kukoricacsírából az olaj préseléssel is kinyerhető, az előbbi probléma kiküszöbölésére, egyszer, illetve kétszer préselt kukoricacsíra extrakcióját hasonlítottam össze préseletlen kukoricacsíra extrakciójával, 450 bar nyomáson és 50°C hőmérsékleten.
A préseletlen, az egyszer préselt, valamint a kétszer préselt minták jellemzőit a 9-5. táblázatban, míg a fluid fázisra jellemző paramétereket a 9-6. táblázatban foglaltam össze.

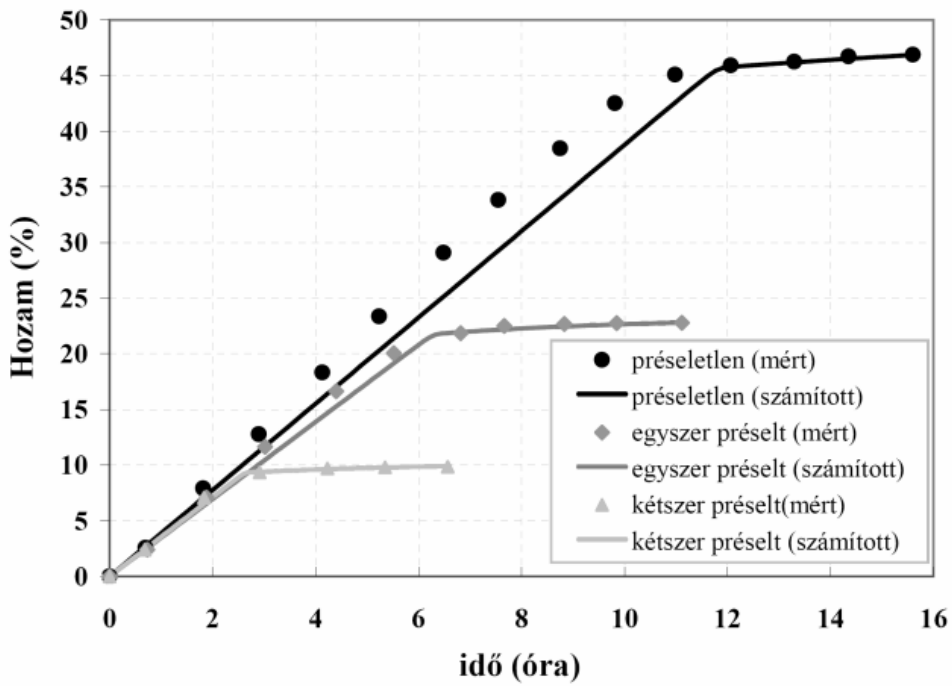
9-5. táblázat. Préseletlen, egyszer préselt és kétszer préselt minták összehasonlítása

Minta	préselés	m_s (kg)	ρ_s (kg/m^3)	x_0 (%)	w (%)	d_0 (mm)	n (-)	ε (m^3/m^3)	a_t (m^2/m^3)
kukoricacsíra	Ø	2,578	1210	49,0	3,4	0,82	1,9	0,623	5250
	1X	2,783	1430	23,3	2,7	0,76	2,5	0,592	4750
	2X	2,740	1420	10,3	2,9	0,67	5,0	0,551	4650

9-6. táblázat. Fluid fázisra jellemző paraméterek különböző olajtartalmú kukoricacsíra minták esetén

Minta	préselés	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
kukoricacsíra	Ø	6,91	975,6	0,0145	$1{,}13\cdot10^{-4}$	$5{,}60\cdot10^{-9}$	0,968	20,1	0,357
	1X	6,67	975,6	0,0145	$1{,}13\cdot10^{-4}$	$5{,}60\cdot10^{-9}$	1,12	20,1	0,384
	2X	6,73	975,6	0,0145	$1{,}13\cdot10^{-4}$	$5{,}60\cdot10^{-9}$	1,27	20,1	0,409

Mivel az extrakciós kísérleteket megegyező hőmérsékleten és nyomáson végeztem, valamint az oldott anyag is azonos, a szén-dioxid sűrűsége, az olaj oldhatósága, a szén-dioxid viszkozitása, a diffúziós tényező azonosak voltak a kísérletek során.
A kísérletileg meghatározott, illetve a Sovová modellel számított extrakciós hozamgörbéket a 9-3. ábrán mutatom be.

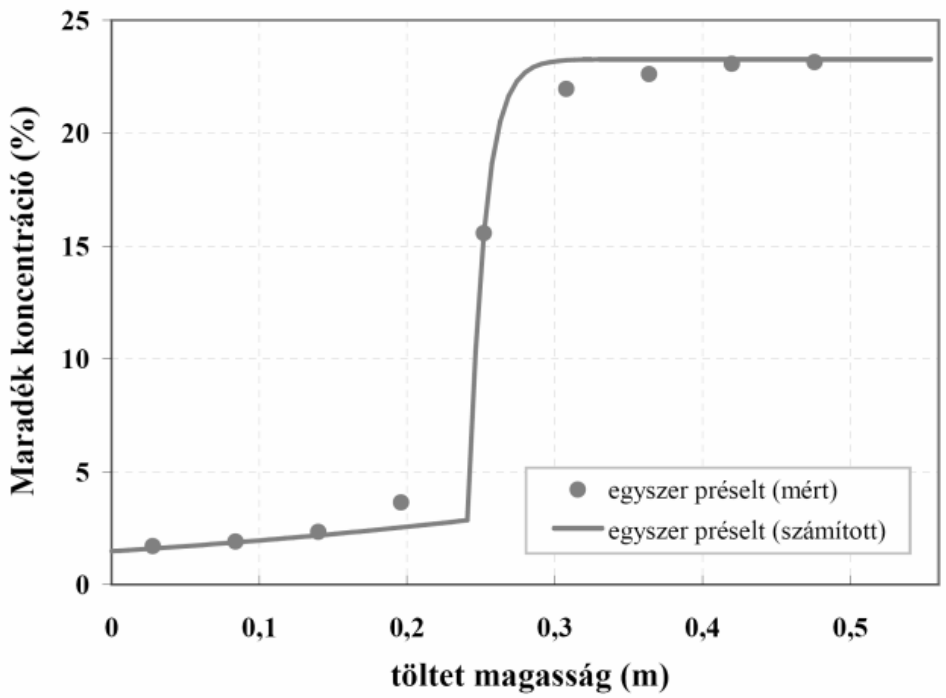


9-3. ábra. Préseletlen, egyszer préselt és kétszer préselt kukoricacsíra extrakciója

A kísérleti adatokat összevetve a számított adatokkal, az extrakciós görbék második szakaszában jó egyezés figyelhető meg, míg a kezdeti, oldhatósággal arányos szakasz meredeksége eltérő. Ennek oka, hogy a látszólagos oldhatóság (y^*) eltér az empirikus egyenletből számított értéktől, különösen igaz ez a préseletlen kukoricacsíra esetén, ahol a látszólagos oldhatóság (0,0169 kg/kg) jóval nagyobb, mint a számított (0,0145 kg/kg).

Az egyszer préselt kukoricacsíra esetén megszakításos extrakciós kísérletet is végeztem a 7.2.7.1 fejezetben leírtaknak megfelelően. Azonos kísérleti körülmények mellett ismételtem meg az extrakciót a töltetet tíz egyenlő részre osztva, azzal a különbséggel, hogy 165 perc extrakció után megszakítottam a kísérletet. A töltet egységek maradék koncentrációját laboratóriumi Soxhlet-extrakcióval határoztam meg, *n*-hexán oldószerrel. Az egyszer préselt kukoricacsíra esetén a modellparaméterek meghatározása során a hozam és a maradék koncentráció együttes illeszkedését tűztem ki célul.

A számított és mért maradék koncentráció értékeket a 9-4. ábrán mutatom be. Az illeszkedésre jellemző determinációs együttható (R^2) a maradék koncentráció görbe esetén 0,9969 volt.



9-4. ábra. Egyszer préselt kukoricacsíra maradék koncentrációja az extraktorban 165 perc extrakció után

A számított és illesztett modellparamétereket, a determinációs együtthatót (R^2), valamint az anyagátadási tényezőt a 9-7. táblázat tartalmazza.

9-7. táblázat. A modellparaméterek, a determinációs együtthatók (R^2) és az anyagátadási tényezők, préseletlen, valamint egyszer, illetve kétszer préselt kukoricacsíra minta esetén

Minta	préselés	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (-)	R^2 (-)	k_f (m/s)	k_s (m/s)
kukoricacsíra	Ø	45500	72,4	1,50	0,877	0,9885	$4{,}80\cdot10^{-6}$	$2{,}36\cdot10^{-9}$
	1X	24150	51,6	1,67	0,877	0,9963	$4{,}31\cdot10^{-6}$	$5{,}94\cdot10^{-9}$
	2X	10390	42,6	0,73	0,877	0,9972	$4{,}08\cdot10^{-6}$	$6{,}81\cdot10^{-9}$

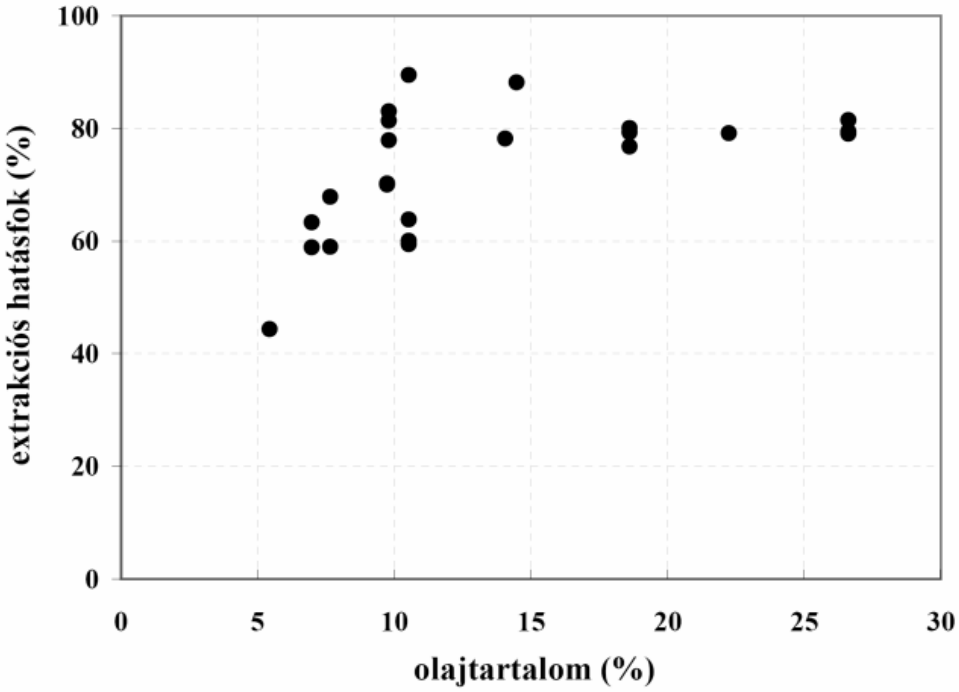
A táblázat (9-7) eredményeiből is látható, hogy a minimális extrakciós idő préseletlen minták esetén lényegesen nagyobb, mint a préselt mintáknál. Míg a fluid fázis anyagátadási tényezője közel azonos volt a különböző minták esetén, addig a szilárd fázis anyagátadási tényezője szignifikánsan emelkedett, amely a préselés miatt fellépő sejtroncsolással magyarázható.

Az olajtartalom, a szemcseméret, valamint a minta kezdeti nedvességtartalmának hatását több mint 40 különböző, 1996 és 2007 között termett, kalocsai paprika minta extrakciója során is vizsgáltam. Az extrakciós nyomás, illetve hőmérséklet minden kísérlet esetén 450 bar és 50°C volt.

Ahhoz, hogy az extrakciós kísérletekkel elért végső hozam értékek összehasonlíthatóak legyenek, bevezettem az extrakciós hatékonyság (η_e) fogalmát, amelyet a szuperkritikus szén-dioxiddal elért hozam és az *n*-hexán oldószerrel, laboratóriumi Soxhlet-extrakciós módszerrel elért hozam hányadosaként definiáltam.

A különböző paprika minták kezdeti olajtartalma 5 és 30 % között változott. Kiválasztottam azokat az extrakciós kísérleteket, amelyeknél a másik két paraméter (szemcseméret,

nedvességtartalom) nem mutatott jelentős eltérést, majd ábrázoltam az elért extrakciós hatékonyság értékeket az olajtartalom függvényében (9-5. ábra). Az ábrán egy telítési görbére emlékeztető ponthalmaz látható.



9-5. ábra. A kezdeti olajtartalom hatása az extrakció hatékonyságára

A kis olajtartalmú régióban (5-10 %) az olajtartalom növekedése az extrakciós hatékonyság növekedését eredményezte, amely arra utal, hogy az olaj, mint segédoldószer vesz részt az extrakcióban, olyan komponensek oldódása során, amelyek tiszta szén-dioxidban rosszul oldódnak. Magasabb olajtartalom esetén (10-27 %) egy kísérlettervet készítettem, amely szerint a paprika különböző olajtartalmú részeit (mag, bogyó-hús) különböző arányban összekeverve eltérő kezdeti olajtartalmú mintákat extraháltam, azonban nem tapasztaltam jelentős hatást.
Az olajtartalom, a szemcseméret és a nedvességtartalom a végső hozam mellett az extrakció kinetikájára is hat. Ennek bemutatására a definiált extrakciós hatékonyságot ábrázoltam az idő függvényében. Az egyes hatások szemléltetéséhez hat (P1-P6) extrakciós kísérletet választottam ki. Az említett extrakciós kísérletekben vizsgált paprika minták jellemzőit a 9-8. táblázatban, míg az extrakció, illetve a fluid fázis jellemzőit a 9-9. táblázatban gyűjtöttem össze.

9-8. táblázat. Eltérő olajtartalmú, szemcseméretű, nedvességtartalmú paprika minták

Minta / Kísérlet	m_s (kg)	ρ_s (kg/m^3)	x_0 (%)	w (%)	d_0 (mm)	n (-)	ε (m^3/m^3)	a_t (m^2/m^3)
B / P1	1,991	1370	10,5	7,2	1,48	2,3	0,645	2250
C / P2	1,867	1310	10,5	7,2	0,70	1,8	0,647	5950
D / P3	0,992	1390	5,4	9,6	1,47	2,0	0,685	2350
E / P4	0,499	1360	9,6	17,9	0,69	1,6	0,696	6050
F / P5	1,891	1370	7,0	11,3	1,00	1,5	0,633	6350
G / P6	1,834	1370	10,3	13,4	1,03	1,8	0,646	4200

9-9. táblázat. Eltérő olajtartalmú, szemcseméretű, nedvességtartalmú paprika minták extrakciója

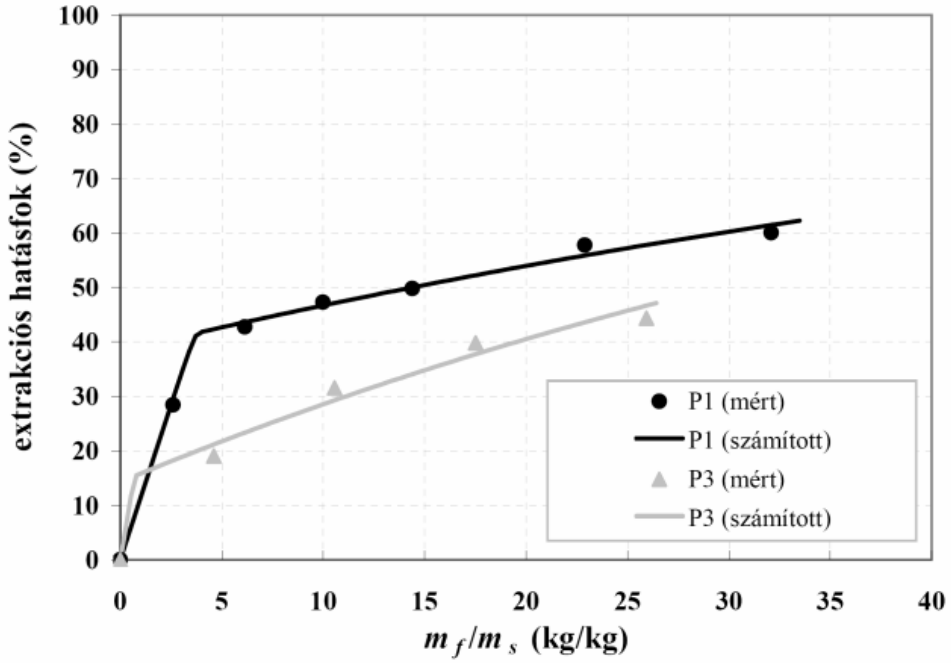
Minta / Kísérlet	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
B / P1	7,42	945,1	0,0120	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	2,51	18,5	0,561
C / P2	7,90	945,1	0,0120	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	1,01	18,5	0,356
D / P3	6,68	945,1	0,0120	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	1,94	18,5	0,492
E / P4	6,83	945,1	0,0023	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	0,75	18,5	0,305
F / P5	8,07	945,1	0,0120	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	1,00	18,5	0,354
G / P6	6,83	945,1	0,0120	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	1,24	18,5	0,393

A szuperkritikus szén-dioxid sűrűsége, viszkozitása, a diffúziós tényező és a Schmidt szám a különböző kísérletek esetén azonos volt, mivel az extrakciós nyomás és hőmérséklet megegyezett. Mivel az empirikus egyenlettel (3-11) számított telítési koncentráció (y^*) jóval nagyobb volt (0,0174 kg/kg), mint a látszólagos oldhatóság (0,0120 kg/kg) a további számítások során a kezdeti meredekségből meghatározott oldhatóságot használtam. A P4 kísérlet során a látszólagos oldhatóság ennél az értéknél is alacsonyabb volt (0,0023 kg/kg), amely a magas víztartalommal magyarázható.
A görbeillesztés során meghatározott modellparamétereket, a determinációs együtthatót (R^2) és az anyagátadási tényezőket a 9-10. táblázatban mutatom be.

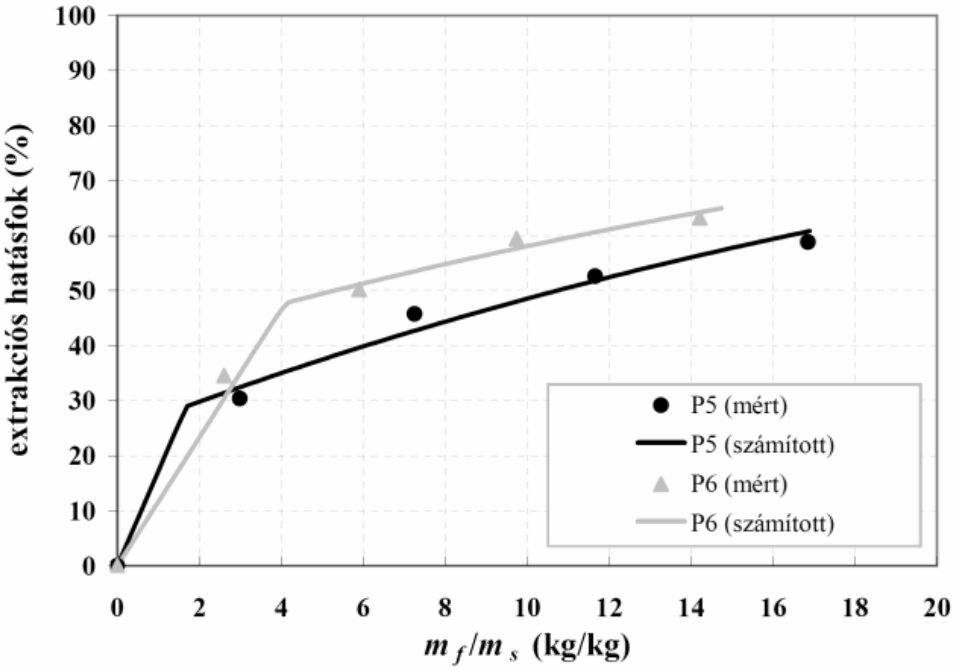
9-10. táblázat. A modellparaméterek, a determinációs együtthatók (R^2) és az anyagátadási tényezők különböző paprika minták extrakciója során

Minta / Kísérlet	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (-)	R^2 (-)	k_f (m/s)	k_s (m/s)
B / P1	8479	15,3	0,133	0,401	0,9969	$3{,}49\cdot10^{-6}$	$2{,}45\cdot10^{-9}$
C / P2	7463	62,5	0,416	0,695	0,9995	$5{,}86\cdot10^{-6}$	$3{,}30\cdot10^{-9}$
D / P3	2418	9,69	0,0852	0,149	0,9851	$3{,}58\cdot10^{-6}$	$4{,}73\cdot10^{-9}$
E / P4	10900	21,4	0,587	0,637	0,9950	$5{,}90\cdot10^{-6}$	$2{,}72\cdot10^{-9}$
F / P5	4905	60,9	0,243	0,266	0,9920	$6{,}00\cdot10^{-6}$	$2{,}85\cdot10^{-9}$
G / P6	8285	36,6	0,347	0,437	0,9931	$4{,}58\cdot10^{-6}$	$3{,}51\cdot10^{-9}$

Az extrakciós kísérleteket némileg eltérő oldószeráram beállítása mellett végeztem, ezért a jobb összehasonlíthatóság érdekében az extrakciós hatásfokot az egységnyi minta extrakciójához felhasznált szén-dioxid mennyiség (m_f/m_s - kg CO_2/kg szárazanyag) függvényében ábrázoltam.
A P1 és P3 (d_0~1,5 mm), illetve a P5 és P6 (d_0~1,0 mm) kísérletek extrakciós hatékonyságát hasonlítottam össze. A számított és mért görbéket rendre a 9-6. és 9-7. ábrán mutatom be.



9-6. ábra. Az olajtartalom hatása a P1 (10,5 %) és P3 (5,4 %) extrakciós kísérletek esetén, számított és mért görbék

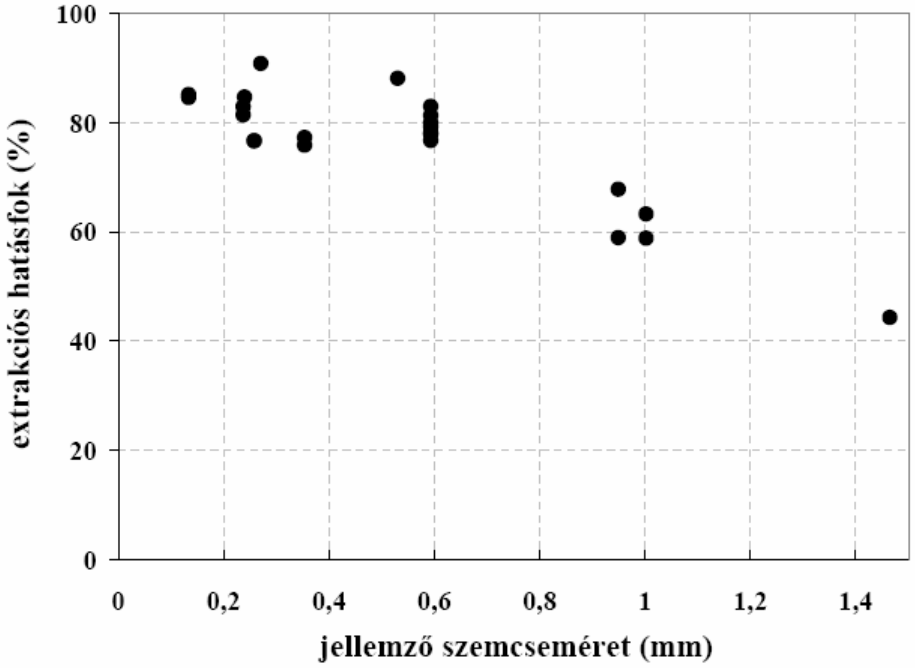


9-7. ábra. Az olajtartalom hatása a P5 (7,0 %) és P6 (10,3 %) extrakciós kísérletek esetén, számított és mért görbék

Az ábrákon látható, hogy az extrakciós hatékonyság lényegesen nagyobb, nagyobb kezdeti olajtartalom esetén.

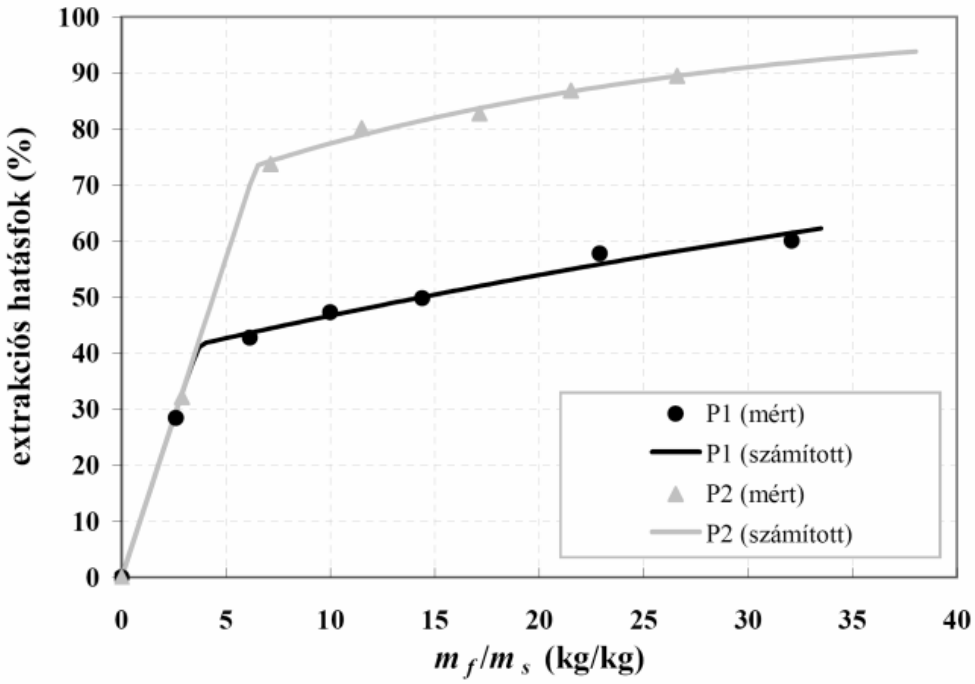
9.3 A SZEMCSEMÉRET HATÁSA

A különböző paprika minták szemcsemérete széles tartományban változott (d_0~0,1-1,5 mm) az extrakciós kísérletek során. Az elért végső extrakciós hatékonyságot a szemcseméret függvényében a 9-8. ábrán mutatom be. A szemcseméret hatással van az anyagátadásra, valamint befolyásolja a szén-dioxid hozzáférését az oldható komponensekhez. Kisebb szemcseméret alkalmazása nagyobb extrakciós hatékonyságot eredményez, amely a nagyobb anyagátadási felülettel és ennek következtében nagyobb felületen lévő anyaghányaddal magyarázható. Míg nagy szemcseméret alkalmazása esetén (d_0=1,5 mm) az extrakciós hatékonyság alacsony (~40 %), addig kisebb szemcseméret alkalmazása mellett (d_0=0,2 mm) jelentősen jobb hatékonyság (~90 %) érhető el.



9-8. ábra. A szemcseméret hatása az extrakció hatékonyságára

Egy durvára darált paprika minta (B) (d_0=1,5 mm, w=7,2 %, x_0=10,5 %) extrakcióját végeztem el (P1). A kiindulási mintát ezután kisebb lyukméretű rostát alkalmazva ismételten megdaráltam (d_0=0,7 mm), és az így nyert új mintával (C) az extrakciós kísérletet megismételtem (P2). A számított és mért extrakciós hatékonyság görbéket a 9-9. ábrán mutatom be.



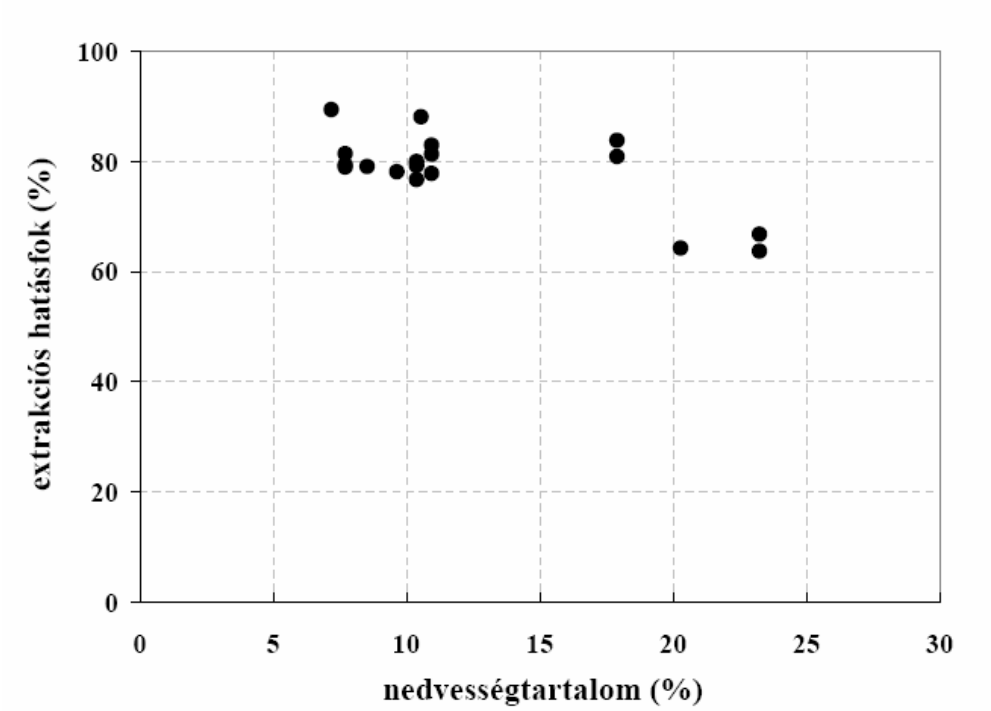
9-9. ábra. A jellemző szemcseméret hatás a P1 (d_0=1,5 mm) és P2 (d_0=0,7 mm) extrakciós kísérletek esetén, számított és mért görbék

Ahogy az a 9-8., 9-10. táblázatokból látható, hogy a szemcseméret csökkentése a fajlagos felület (a_p), valamint a felületen lévő könnyen oldható anyaghányad (q) jelentős növekedését eredményezi, amely az extrakciós hatásfok növekedéséhez vezetett (9-9. ábra).

9.4 KÜLÖNBÖZŐ NEDVESSÉGTARTALMÚ MINTÁK EXTRAKCIÓJA

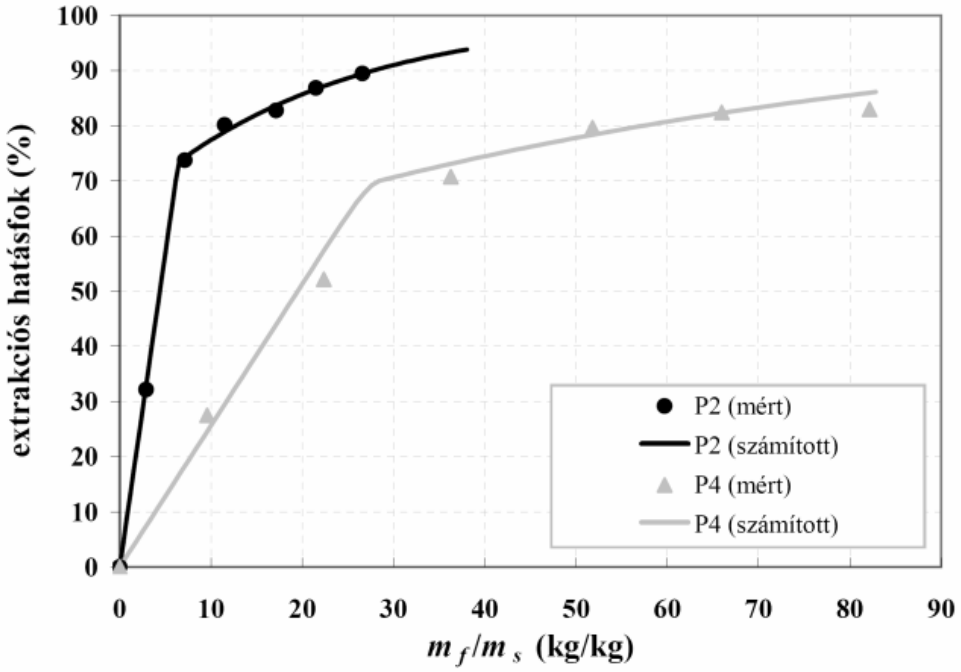
Számos kísérletet végeztem, ahol a kiindulási minták nedvességtartalma széles tartományban (2,8-24 %) változott, amíg a szemcseméret és a kezdeti olajtartalom csak kicsit tért el. Nagymennyiségű víz jelenléte a rendszerben, általában az extrakciós hatásfok romlását jelentette. A paprikát begyűjtése után általában levegőn szárítják. A szárítás időtartamának változtatásával befolyásolható minták nedvességtartalma. Munkám során friss paprika extrakcióját is megkíséreltem, melynek nedvességtartalma igen nagy volt (w=85 %), azonban ebben az esetben az extrakciós hatékonyság nagyon alacsony volt (~0,3 %).

Az eltérő nedvességtartalmú minták extrakciója esetén elért hatásfokot a 9-10. ábrán mutatom be.



9-10. ábra. A nedvességtartalom hatása a paprika extrakciójára

A nedvességtartalom hatását a hatékonyság görbékre a P2 és P4 kísérletek esetén (9-11. ábra) mutatom be.



9-11. ábra. A nedvességtartalom hatása a P2 (w=7,2 %) és P4 (w=17,9 %) extrakciós kísérletek esetén, számított és mért görbék

Ahogy az a 9-11. ábrán látható, a P4 kísérlet során a minta nagy nedvességtartalma nagymértékben csökkentette a látszólagos oldhatóságot (y^*), ennek köszönhető az extrakciós hatékonyság görbék közötti eltérés. A nagy nedvességtartalom miatt a minimális extrakciós idő (τ) P4 kísérlet esetén körülbelül másfélszerese a P2 kísérlet során kalkulált értéknek.

9.5 AZ EXTRAKCIÓS NYOMÁS HATÁSA

Az extrakciós nyomás jelentősen befolyásolja a szén-dioxid sűrűségét, amellyel változik a fluidum oldhatósági paramétere. Az oldhatósági paraméter változtatásával kis mértékben, de hangolható a szelektivitás. Az oldhatósági paraméter nagyobb értéke esetén a kicsit polárisabb komponenseket is kezdi oldani a szén-dioxid. Az „B" jelű körömvirág minta esetén azonos minta extrakcióját végeztem el különböző extrakciós nyomást (250-450 bar) alkalmazva, 40°C hőmérsékleten. A körömvirág minta jellemzőit a 9-11. táblázatban, míg a fluid fázis jellemzőit a 9-12.táblázatban mutatom be. A K1-K7 kísérlet esetén a bemért anyag tömege (m_s) rendre 0,8685; 0,8678; 0,8691; 0,8688; 0,8691; 0,8688 és 0,8675 kg volt.

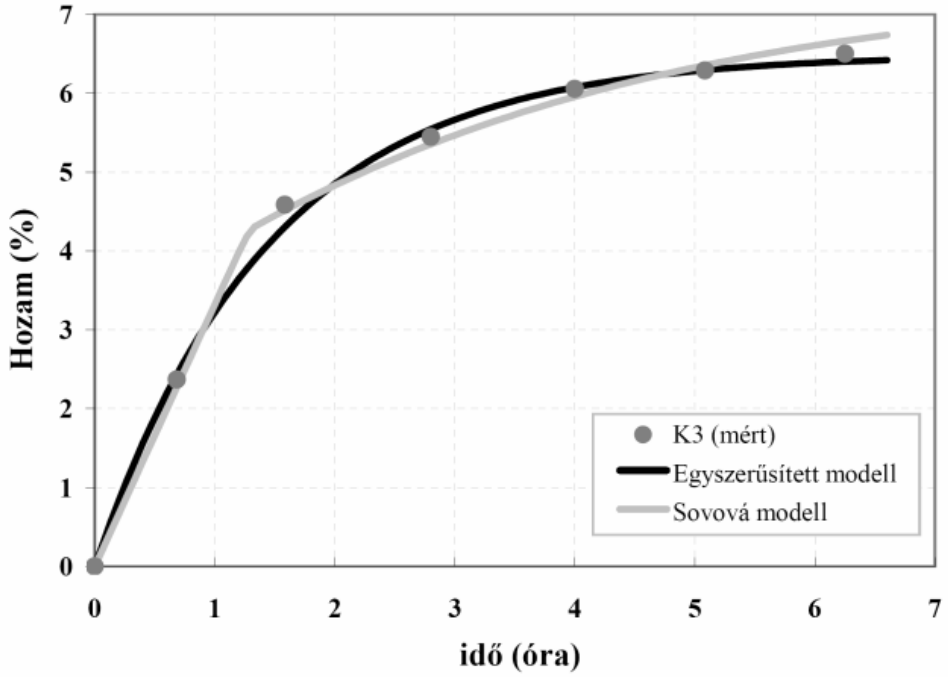
9-11. táblázat. A körömvirág minta jellemzői

Minta	ρ_s (kg/m^3)	x_0 (%)	w (%)	d_0 (mm)	n (-)	ε (m^3/m^3)	a_t (m^2/m^3)
körömvirág A	1280	7,39	13,4	0,36	2,2	0,743	7100

9-12. táblázat. A fluid fázis jellemzői körömvirág minta extrakciója során

Kísérlet	nyomás	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
K1	250 bar	6,86	881,5	0,0028	$8{,}80\cdot10^{-5}$	$4{,}94\cdot10^{-9}$	0,921	20,2	0,353
K2	300 bar	6,95	911,5	0,0037	$9{,}51\cdot10^{-5}$	$5{,}03\cdot10^{-9}$	0,864	20,8	0,345
K3	350 bar	6,92	936,2	0,0042	$10{,}2\cdot10^{-5}$	$5{,}11\cdot10^{-9}$	0,806	21,2	0,336
K4	400 bar	6,86	957,2	0,0046	$10{,}8\cdot10^{-5}$	$5{,}17\cdot10^{-9}$	0,755	21,7	0,327
K5	450 bar	6,81	975,6	0,0051	$11{,}3\cdot10^{-5}$	$5{,}22\cdot10^{-9}$	0,713	22,2	0,320
K6	450 bar	6,83	975,6	0,0051	$11{,}3\cdot10^{-5}$	$5{,}22\cdot10^{-9}$	0,714	22,2	0,321
K7	450 bar	6,85	975,6	0,0051	$11{,}3\cdot10^{-5}$	$5{,}22\cdot10^{-9}$	0,717	22,2	0,321

A körömvirág kevés oldható anyagot tartalmaz, ebben az esetben a 6.1 fejezetben bemutatott egyszerűsített modell (6-5 egyenlet) is használható az extrakciós görbék leírására. A két különböző modellel leírt kísérleti pontokat a K3 kísérlet esetén a 9-12. ábrán mutatom be.



9-12. ábra. A Sovová modell és az egyszerűsített modell összehasonlítása

Bár az alacsony kezdeti koncentráció miatt mindkét modell jól alkalmazható, a Sovová modell mégis több információt hordoz, az extrakciós szakaszokról.
A 9-13., illetve a 9-14. táblázatban rendre az egyszerűsített modell és a Sovová modell illesztett paramétereit, az illesztés jóságára jellemző determinációs együtthatót (R^2), valamint a Sovová modell esetén a számított anyagátadási tényezőket (k_f, k_s) foglaltam össze.

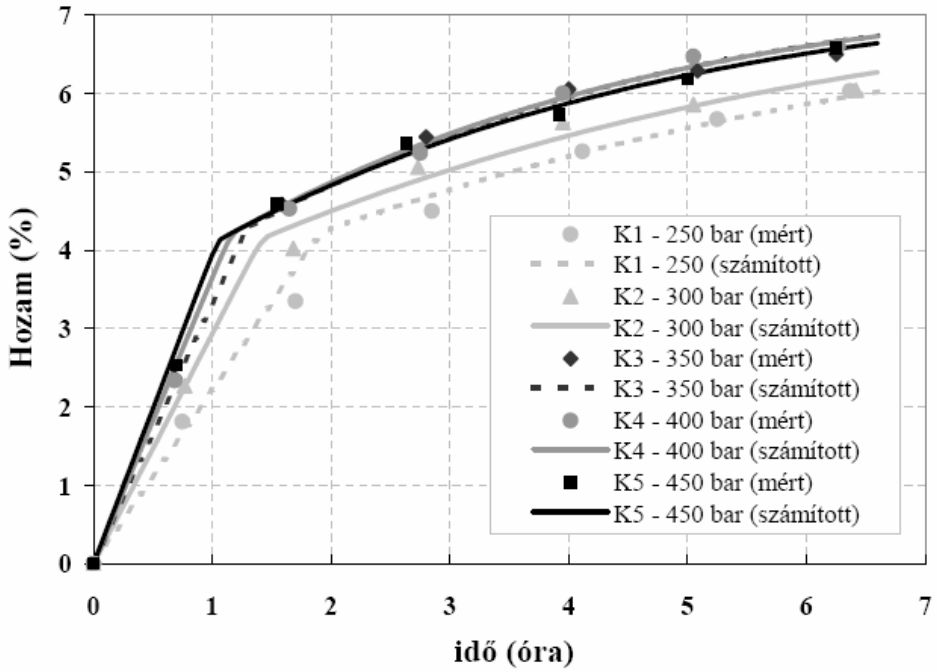
9-13. táblázat Az egyszerűsített modell illesztett paraméterei, és az illesztés determinációs együtthatói (R^2)

Kísérlet	nyomás	Y_V (%)	k (1/s)	R^2 (-)
K1	250 bar	6,37	$1{,}21\cdot10^{-4}$	0,9996
K2	300 bar	6,15	$1{,}73\cdot10^{-4}$	0,9998
K3	350 bar	6,49	$1{,}96\cdot10^{-4}$	0,9974
K4	400 bar	6,66	$1{,}76\cdot10^{-4}$	0,9963
K5	450 bar	6,37	$2{,}07\cdot10^{-4}$	0,9931
K6	450 bar	6,69	$1{,}88\cdot10^{-4}$	0,9945
K7	450 bar	6,35	$2{,}39\cdot10^{-4}$	0,9987

9-14. táblázat A Sovová modell illesztett paraméterei, az illesztésre jellemző determinációs együtthatók (R^2), és az anyagátadási tényezők

Kísérlet	nyomás	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (-)	R^2 (-)	k_f (m/s)	k_s (m/s)
K1	250 bar	11990	32,0	0,654	0,496	0,9924	$5{,}43\cdot10^{-6}$	$2{,}92\cdot10^{-9}$
K2	300 bar	9063	32,5	0,557	0,496	0,9940	$5{,}40\cdot10^{-6}$	$3{,}29\cdot10^{-9}$
K3	350 bar	8002	33,1	0,706	0,496	0,9971	$5{,}34\cdot10^{-6}$	$4{,}72\cdot10^{-9}$
K4	400 bar	7289	33,4	0,627	0,496	0,9986	$5{,}27\cdot10^{-6}$	$4{,}60\cdot10^{-9}$
K5	450 bar	6726	34,2	0,528	0,496	0,9959	$5{,}21\cdot10^{-6}$	$4{,}20\cdot10^{-9}$
K6	450 bar	6708	34,2	0,608	0,496	0,9969	$5{,}22\cdot10^{-6}$	$4{,}85\cdot10^{-9}$
K7	450 bar	6673	34,1	0,591	0,496	0,9916	$5{,}23\cdot10^{-6}$	$4{,}73\cdot10^{-9}$

Megvizsgálva a paramétereket azt tapasztaltam, hogy az egyszerűbb modell Y_v paramétere, valamint a Sovová modell S és q paramétere független a nyomástól, Q a nyomásnövekedésével enyhén csökkent, valamint k nőtt, míg τ csökkent az extrakciós nyomás növelésével. A Sovová modellel nyert anyagátadási tényezőket megvizsgálva megállapítottam, hogy a fluid fázis anyagátadási tényezője független a nyomástól, míg a szilárd fázis anyagátadási tényező nőtt a nyomás növekedésével. A nyomás hatásának szemléltetéséhez a 9-13. ábrán a K1-K5 kísérletek mért és a Sovová modellel számított hozam értékeit mutatom be



9-13. ábra. A K1-K5 kísérletek, számított és mért hozam értékek

A 9-13. ábráról és a 9-14. táblázatban feltüntetett illesztett paraméterekből látható, hogy a nyomás növelésének 350 bar nyomás alatt van jelentős hatása, míg 350 bar felett a hatás mértéke csökken. Általánosságban elmondható, hogy a nyomás növekedésével a szükséges extrakciós idő csökken, valamint az elérhető hozam növekszik. Ez a megfigyelés az oldószer sűrűségének növekedésével magyarázható, hiszen ebben az esetben az oldott komponensek oldhatósága, valamint az oldható komponensek száma egyaránt növekszik.

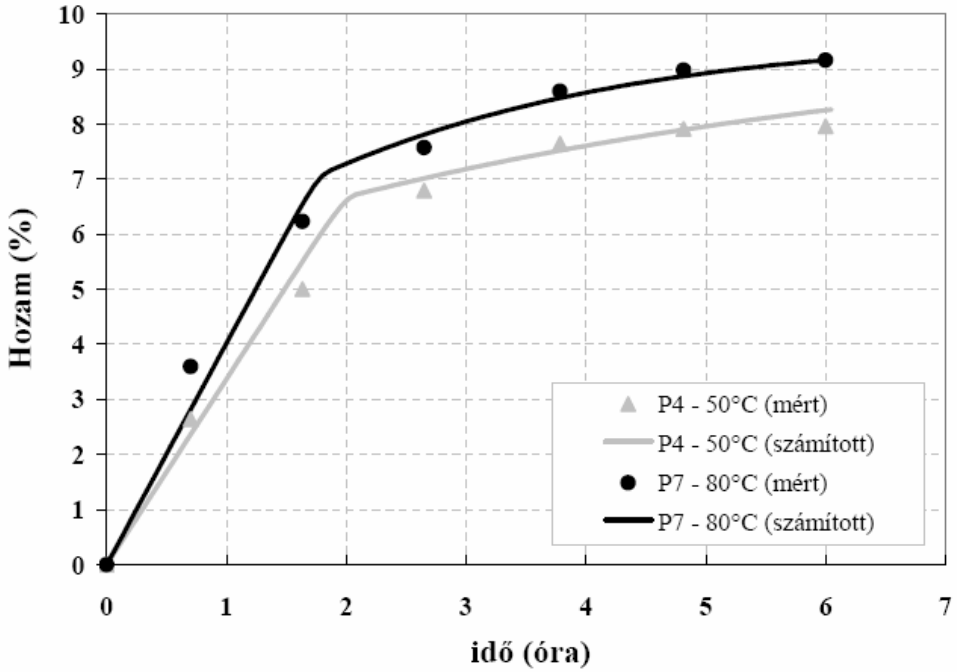
9.6 AZ EXTRAKCIÓS HŐMÉRSÉKLET HATÁSA

Az extrakciós hőmérséklet az oldószer oldóképességét és az oldott komponensek diffúzióját egyaránt befolyásolja. Míg a magasabb hőmérséklet a nagyobb tenzió következtében nagyobb deszorpciós sebességet, valamint nagyobb diffúziós sebességet eredményez, addig a csökkenő sűrűség miatt csökken az oldószer oldóképessége. Az „E” jelű paprika minta szuperkritikus extrakcióját végeztem el 50°C (P4 kísérlet), és 80°C (P7 kísérlet) extrakciós hőmérsékleten. Az extrakciós nyomás mindkét kísérlet során azonos (450 bar) volt. Az „E” jelű paprika minta jellemzőit már a 9-8. táblázatban bemutattam, a bemért anyagmennyiségek a P4 és a P7 kísérlet esetén rendre 0,499 kg, illetve 0,501 kg volt.
A fluid fázis jellemzőit a 9-15. táblázatban mutatom be.

9-15. táblázat. A fluid fázis jellemzői eltérő extrakciós hőmérséklet esetén

Minta / Kísérlet	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
E / P4 (50°C)	6,83	945,1	0,0023	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	0,745	18,5	3,05
E / P7 (80°C)	6,90	852,9	0,0029	$7{,}76\cdot10^{-5}$	$6{,}08\cdot10^{-9}$	0,991	15,0	3,28

Az oldhatóságot a P4, illetve P7 kísérlet során az extrakciós görbék kezdeti meredekségéből becsültem. A különböző extrakciós hőmérsékleten végzett kísérletek hozam értékeit, illetve a Sovová modell alkalmazásával nyert számított hozamgörbéket a 9-14. ábrán mutatom be.



9-14. ábra. A hőmérséklet hatása a P4 és P7 extrakciós kísérletek esetén, számított és mért görbék

A Sovová modell számított és illesztett modellparaméterei, az illeszkedés jóságát mutató determinációs együttható (R^2) értéke, továbbá az anyagátadási tényező a fluid és a szilárd fázisban a 9-16. táblázatban találhatók.

9-16. táblázat. A modellparaméterek, a determinációs együtthatók (R^2) és az anyagátadási tényezők különböző hőmérsékleten végzett paprika extrakció esetén

Minta / Kísérlet	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (-)	R^2 (-)	k_f (m/s)	k_s (m/s)
E / P4 (50°C)	10900	21,4	0,587	0,637	0,9950	$5{,}90\cdot10^{-6}$	$2{,}72\cdot10^{-9}$
E / P7 (80°C)	8589	21,4	1,06	0,637	0,9904	$6{,}60\cdot10^{-6}$	$6{,}21\cdot10^{-9}$

A 9-14. ábrán látható, hogy az extrakciós hőmérséklet emelésével, nagyobb hozam érhető el. Ennek egyik oka az, hogy az extrakciós hőmérséklet növelése során az oldhatóság növekedésének következményeként az extrakciós görbe kezdeti meredeksége is növekedett. A másik az, hogy a szilárd fázisra jellemző anyagátadási tényező 80°C extrakciós hőmérséklet esetén több mint a duplája volt, mint 50°C esetén.
Bár a hőmérséklet emelése növeli az elérhető hozamot, és csökkenti a szükséges extrakciós időt, mégis mindig szem előtt kell tartani a célvegyületek hőérzékenységét, hogy a nagyobb extrakciós hatékonyság ne menjen a termék minőségének rovására.

9.7 AZ OLDÓSZERÁRAM HATÁSA

Egyszer préselt kukoricacsíra extrakcióját végeztem el eltérő oldószer áramokat alkalmazva 450 bar nyomáson és 40°C hőmérsékleten. Az oldószer áram a kísérletek során 4,25; 6,67 és 10,76 kg/h, míg a bemért töltet mennyisége (m_s) rendre 2,730; 2,783 és 2,739 kg volt. A 8.2 fejezetben leírtak szerint meghatároztam a modellparaméterek számításához szükséges paramétereket, amelyeket a 9-17. és a 9-18. táblázatban foglaltam össze.

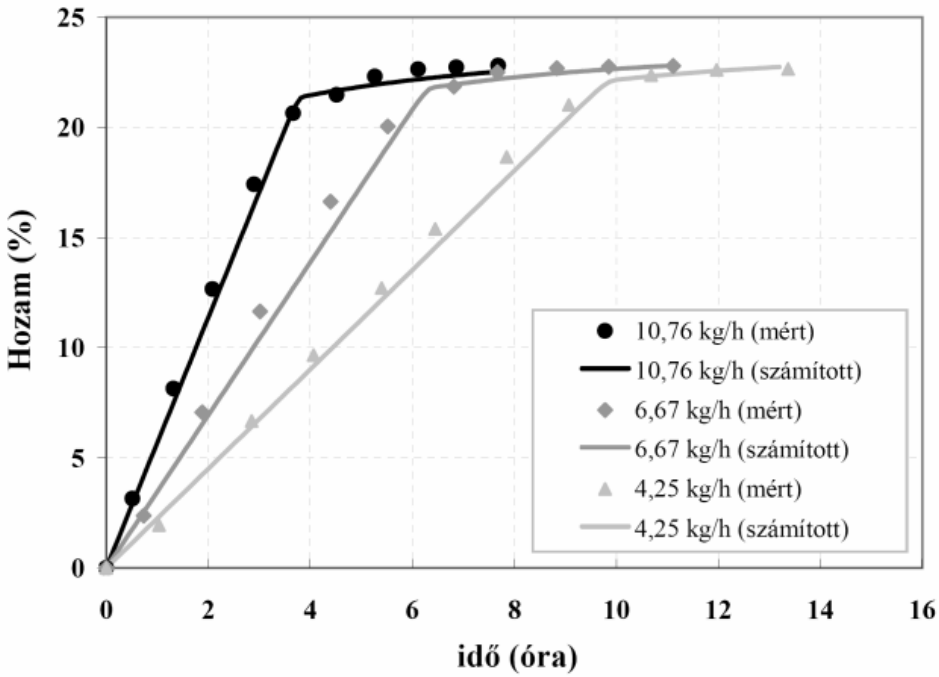
9-17. táblázat. Az egyszer préselt kukoricacsíra minta jellemzői

Minta	ρ_s (kg/m^3)	x_0 (%)	w (%)	d_0 (mm)	n (-)	ε (m^3/m^3)	a_t (m^2/m^3)
egyszer préselt kukoricacsíra	1430	23,3	2,7	0,76	2,5	0,592	4750

9-18. táblázat. A fluid fázis jellemzői eltérő oldószer áramok esetén

Minta	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
egyszer préselt kukoricacsíra	4,25	975,6	0,0145	$1{,}13\cdot10^{-4}$	$5{,}77\cdot10^{-9}$	0,714	20,1	0,307
	6,67	975,6	0,0145	$1{,}13\cdot10^{-4}$	$5{,}77\cdot10^{-9}$	1,12	20,1	0,384
	10,76	975,6	0,0145	$1{,}13\cdot10^{-4}$	$5{,}77\cdot10^{-9}$	1,81	20,1	0,488

A kukoricacsíra minták esetén az oldhatóságot a 3.3.3 fejezetben bemutatott empirikus egyenlettel (3-11) számítottam. A kísérleti és a Sovová modell felhasználásával számított hozamgörbéket a 9-15. ábrán mutatom be.



9-15. ábra. Az oldószeráram hatása a kukoricacsíra extrakciójára

Az extrakciós görbék egyenes szakasza mutatja az egyensúlyi oldhatóságnak és a beállított oldószeráramoknak megfelelő extrakciós sebességet. Ebben a felfutási szakaszban a kezdeti olajtartalom közel 88 %-a nyerhető ki. Az oldószeráram növelése jelentősen csökkenti a tartózkodási időt az extraktorban és így a szükséges extrakciós időt is. A számított görbék jó egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal. A Sovová modell számított és illesztett modellparamétereit, az illeszkedés jóságát mutató determinációs együttható (R^2) értéket, továbbá az anyagátadási tényezőt a fluid és a szilárd fázisban a 9-19. táblázatban mutatom be.

9-19. táblázat. A számított és illesztett modellparaméterek, a determinációs együtthatók (R^2), és az anyagátadási tényezők különböző oldószeráram esetén

Minta	$\dot{m}_f$ (kg/h)	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (-)	R^2 (-)	k_f (m/s)	k_s (m/s)
egyszer préselt kukoricacsíra	4,25 kg/h	37170	63,4	2,48	0,877	0,9976	$3{,}44\cdot10^{-6}$	$5{,}73\cdot10^{-9}$
	6,67 kg/h	24150	51,6	1,67	0,877	0,9963	$4{,}31\cdot10^{-6}$	$5{,}94\cdot10^{-9}$
	10,76 kg/h	14730	40,0	1,01	0,877	0,9982	$5{,}47\cdot10^{-6}$	$5{,}88\cdot10^{-9}$

A minimális extrakciós idő (τ) az oldószeráram növekedésével jelentősen lecsökken. Amint azt vártam az oldószer áramnak nincs jelentős hatása a szemcsén belüli anyagátadási tényezőre, míg a számított külső anyagátadási tényező a 3-17k egyenlet szerint nő az oldószeráram növelésével.

9.8 A TÖLTETTÉRFOGAT HATÁSA AZ EXTRAKCIÓ HATÉKONYSÁGÁRA

A „H” jelű paprika minta szuperkritikus extrakcióját 5 és 80 liter extrakciós térfogatú berendezésben is vizsgáltam. Az extrakciós kísérleteket egyaránt 300 bar nyomáson és 50°C hőmérsékleten végeztem. A paprika minta, illetve töltet jellemzőit a 9-20. táblázatban, míg a fluidum jellemzőit a 9-21. táblázatban mutatom be.

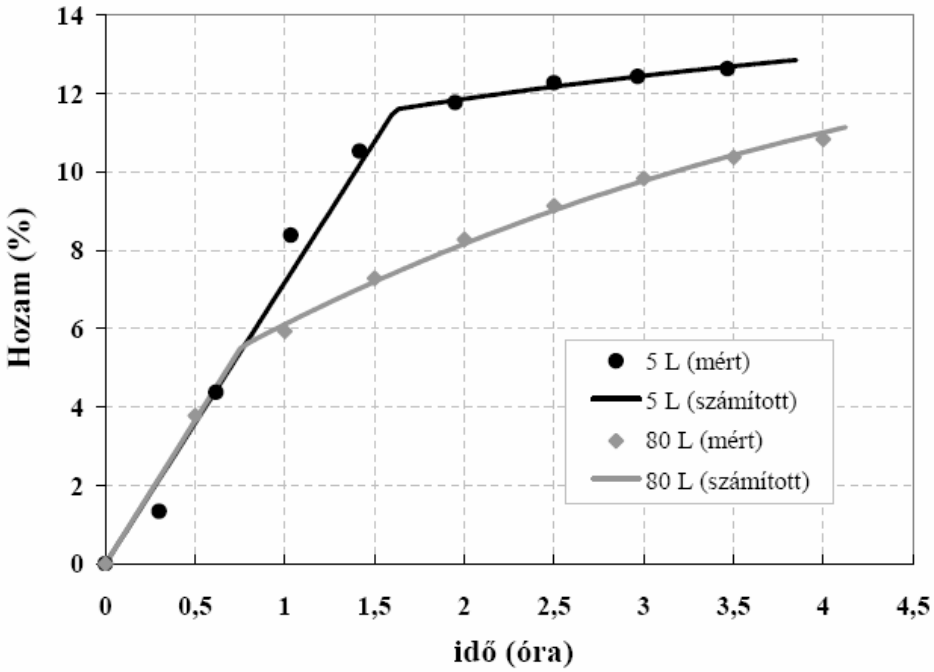
9-20. táblázat. Paprika minta jellemzői a méretnövelési kísérlet esetén

Minta / térfogat	m_s (kg)	ρ_s (kg/m^3)	x_0 (%)	w (%)	d_0 (mm)	n (-)	ε (m^3/m^3)	a_t (m^2/m^3)
paprika H / 5 L	1,331	1440	14,5	13,4	0,19	2,0	0,590	22350
paprika H / 80 L	32,73	1440	14,5	13,4	0,19	2,0	0,613	23750

9-21. táblázat. A fluidum jellemzői a méretnövelési kísérlet során

Minta / térfogat	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
paprika H / 5 L	7,97	872,4	0,0120	$8{,}46\cdot10^{-5}$	$5{,}83\cdot10^{-9}$	1,07	16,7	0,353
paprika H / 80 L	200	872,4	0,0120	$8{,}46\cdot10^{-5}$	$5{,}83\cdot10^{-9}$	0,360	16,7	0,205

A méretnövelés során ügyeltem arra, hogy a töltet geometria (H_t/D_E), a teljes szén-dioxid mennyiség és a kiindulási anyagmennyiség aránya ($\sum m_f$ / m_s), továbbá az oldószeráram és a minta tömegének aránya ($\dot{m}_f$ / m_s) hasonló legyen. Az üzemi méretű extraktor töltettartó betétcsövének belső átmérője 28,5 cm, a félüzemi extraktoré 9,8 cm, míg a töltet magassága rendre, 105 cm és 31,3 cm volt.
A mért és a számított görbéket a különböző töltettérfogatok esetén a 9-16. ábrán mutatom be.



9-16. ábra. Számított és mért görbék, paprika minta extrakciójának méretnövelése esetén

A számított görbét jellemző modellparamétereket, a determinációs együtthatót (R^2), valamint az anyagátadási tényezőket a fluid és a szilárd fázisban a 9-22. táblázatban mutatom be.

9-22. táblázat A számított és mért modellparaméterek, a determinációs együtthatók (R^2), valamint az anyagátadási tényezők különböző extraktor méret esetén

Minta / térfogat	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (-)	R^2 (-)	k_f (m/s)	k_s (m/s)
paprika H / 5 L	7281	242	0,529	0,754	0,9905	$1{,}15\cdot10^{-5}$	$1{,}26\cdot10^{-9}$
paprika H / 80 L	7134	409	0,651	0,307	0,9991	$1{,}98\cdot10^{-5}$	$1{,}37\cdot10^{-9}$

A paraméterek összehasonlítása során azt tapasztaltam, hogy nagyobb extraktor méret a Q és S modellparaméterek növekedését eredményezte, míg τ változatlan maradt. A felületen lévő könnyen oldható anyaghányadra jellemző paraméter (q) nagymértékben csökkent. Mivel a kiindulási paprika minta azonos volt, ez úgy értelmezhető, hogy a nagyobb extrakciós berendezésben, a töltet szerkezet miatt, a felületen lévő anyaghányadnak csak egy része hozzáférhető. Ezt bizonyította az a tény is, hogy az extraktorból kivett töltet nem volt homogén, egyes töltet egységek a kezdeti állapotban maradtak, amelyet a paprika élénk színe jelzett. Feltehetőleg a nagy töltettérfogat csatornák képződéséhez vezetett, így az oldószer nem járta át kellőképpen a töltetet.

9.9 SEGÉDOLDÓSZEREK ALKALMAZÁSÁNAK HATÁSA AZ EXTRAKCIÓRA

Büdöske minta extrakcióját végeztem el 300 bar nyomást és 40°C hőmérsékletet alkalmazva az extraktorban, 5 (T2), illetve 10 % etil-alkohol (T3) segédoldószer adagolása mellett, és segédoldószer adagolása nélkül (T1). A T1-T3 kísérletek során a bemért anyag tömege rendre 0,460; 0,458 és 0,460 kg volt. A minta, illetve a fluid fázis jellemzőit a 9-23. és 9-24. táblázatokban mutatom be.

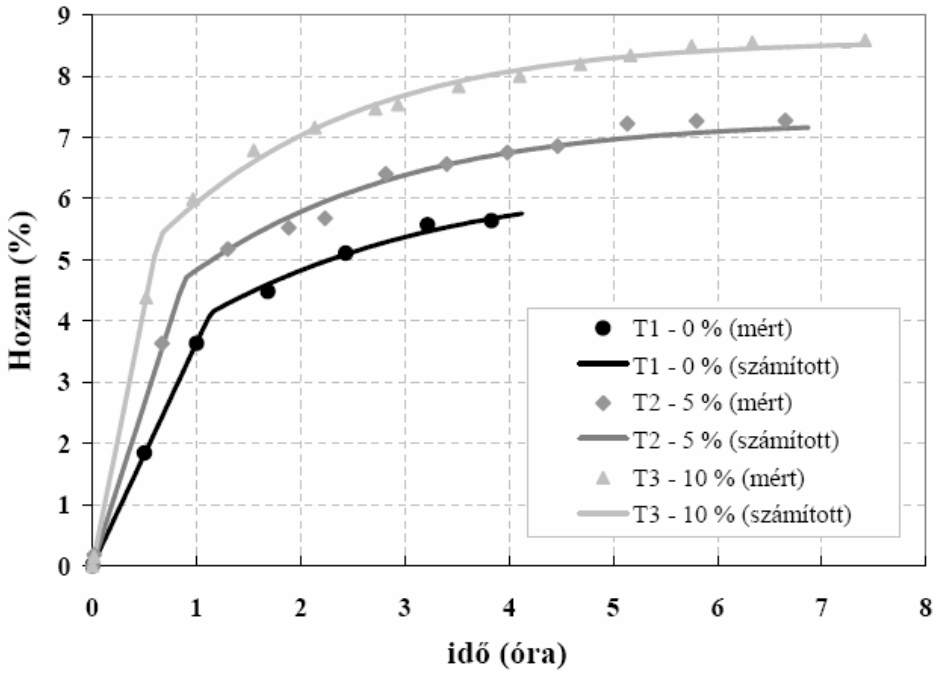
9-23. táblázat. A büdöske minta jellemzői

Minta	ρ_s (kg/m^3)	x_0 (%)	w (%)	d_0 (mm)	n (-)	ε (m^3/m^3)	a_t (m^2/m^3)
büdöske A	1680	6,29	8,3	0,37	1,5	0,874	5800

9-24. táblázat. A fluid fázis jellemzői az „A” jelű büdöske minta extrakciója során

Minta / EtOH	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
T1 / 0 %	7,05	911,5	0,0025	$9{,}52\cdot10^{-5}$	$5{,}03\cdot10^{-9}$	0,356	20,8	0,221
T2 / 5 %	7,02	911,5	0,0035	$9{,}52\cdot10^{-5}$	$5{,}29\cdot10^{-9}$	0,354	19,7	0,217
T3 / 10 %	6,93	911,5	0,0056	$9{,}52\cdot10^{-5}$	$5{,}55\cdot10^{-9}$	0,349	18,8	0,212

A T2 és a T3 kísérletek esetén nem használható a *n*-hexánnal meghatározott kezdeti koncentráció (x_0) a végső hozam becslésére, így ebben az esetben az extrakciós hozamgörbék végpontját vettem a végső koncentrációnak, amelyek értéke rendre 7,3 % és 8,6 % volt.
Az oldhatóság értékeket a görbék kezdeti meredekségéből becsültem. A kísérleti és számított hozamgörbéket a 9-17. ábrán mutatom be.



9-17. ábra. Büdöske minta extrakciója különböző mennyiségű (0 %, 5 %, 10 %) entrainer adagolásával

A számított, illetve mért modellparamétereket, az illeszkedés jóságát, valamint az anyagátadási tényezőket a 9-25. táblázat tartalmazza.

9-25. táblázat. A számított és illesztett modellparaméterek, a determinációs együtthatók (R^2), valamint az anyagátadási tényezők segédoldószer alkalmazása esetén büdöske extrakciója során

Minta / EtOH	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (-)	R^2 (-)	k_f (m/s)	k_s (m/s)
T1 / 0 %	6216	50,2	0,873	0,560	0,9989	$8{,}55\cdot10^{-6}$	$3{,}05\cdot10^{-9}$
T2 / 5 %	4929	51,8	0,748	0,560	0,9970	$8{,}82\cdot10^{-6}$	$3{,}29\cdot10^{-9}$
T3 / 10 %	3654	54,0	0,579	0,560	0,9990	$9{,}04\cdot10^{-6}$	$3{,}44\cdot10^{-9}$

A görbékből látható, hogy az elérhető hozam nőtt a hozzáadott entrainer mennyiségével, hiszen ebben az esetben olyan komponensek is oldhatóak lettek, amelyek tiszta szén-dioxidban nem oldódnak. A hozam növekedése mellett, a minimális extrakciós idő is lecsökkent, amely ugyancsak az oldhatóság növekedés következménye volt. A segédoldószer mennyiségének növekedésével az anyagátadási tényező a fluid és a szilárd fázisban enyhe növekedést mutatott.

10. ULTRAHANGGAL SEGÍTETT SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ MODELLEZÉSE

Kínai kollégákkal együttműködve elvégeztük a „B” jelű büdöske minta szuperkritikus extrakcióját egy olyan extrakciós készülékben, amely alkalmas ultrahanggal segített szuperkritikus extrakcióra. Az ultrahanggal segített és az ultrahang alkalmazása nélkül végzett kísérletet egyaránt 350 bar nyomáson és 55°C hőmérsékleten végeztük 6 órán keresztül. Az ultrahanggal segített extrakció esetén az ultrahang teljesítménye 240 W, frekvenciája 25 kHz, míg a kezelés ideje 9 másodperc alatt 6 másodperc volt. A minta, illetve a töltet jellemzőit a 10-1. táblázatban, míg a fluid fázis jellemzőit a 10-2. táblázatban gyűjtöttem össze.

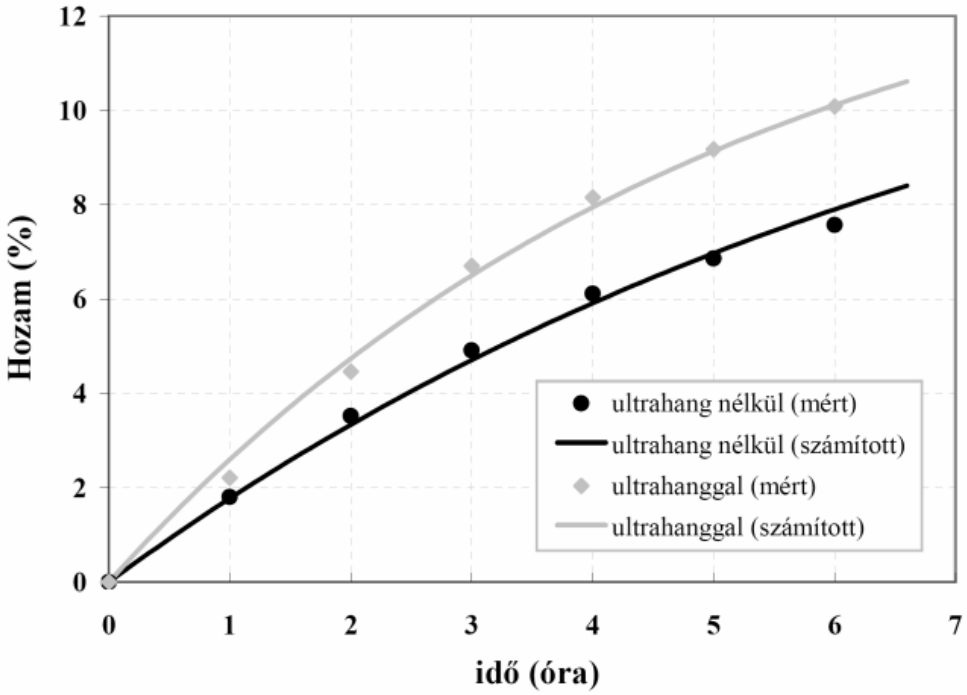
10-1. táblázat. Büdöske minta és töltet jellemzői

Minta	m_s (kg)	ρ_s (kg/m^3)	x_0 (%)	w (%)	d_0 (mm)	n (-)	ε (m^3/m^3)	a_t (m^2/m^3)
Büdöske B	0,0932	1500	14,6	8,1	0,63	3,6	0,798	2400

10-2. táblázat. A fluid fázis jellemzői büdöske minta extrakciója esetén

Minta	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
Büdöske B	10,00	882,9	0,0074	$8{,}64\cdot10^{-5}$	$5{,}56\cdot10^{-9}$	5,71	17,6	0,832

Az említett büdöske kivonatok oldhatóságát (y^*) az extrakció nyomásán és hőmérsékletén a 7.6.2 fejezetben bemutatott módszerrel határoztam meg.
Az ultrahanggal segített és az ultrahang alkalmazása nélkül végzett extrakciós kísérletek hozam értékeit, valamint a Sovová modell alkalmazásával nyert számított görbéket a 10-1. ábrán mutatom be.



10-1. ábra. Büdöske ultrahanggal segített és ultrahang alkalmazása nélkül végzett szuperkritikus extrakciója

Az extrakciós görbékből jól látható, hogy az ultrahang alkalmazása jelentősen növeli az extrakció során elért hozamot.
A számított és az illesztésből meghatározott modellparamétereket, a determinációs együtthatót (R^2), valamint az anyagátadási tényezőket a 10-3. táblázat tartalmazza.

10-3. táblázat. Az illesztett modellparaméterek, a determinációs együtthatók (R^2), valamint az anyagátadási tényezők ultrahanggal segített és ultrahang alkalmazása nélkül végzett extrakció esetén

Minta	ultrahang	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (-)	R^2 (-)	k_f (m/s)	k_s (m/s)
Büdöske B	-	659	2,18	0,0241	0	0,9958	$9{,}20\cdot10^{-6}$	$3{,}04\cdot10^{-9}$
Büdöske B	+	659	2,18	0,0366	0	0,9971	$9{,}20\cdot10^{-6}$	$4{,}34\cdot10^{-9}$

A modellezés során nyert paraméterekből az a következtetés vonható le, hogy a büdöske minták esetén nincs jelentős mértékű oldható anyaghányad a szemcsék felületén.
Az extrakciós hozamgörbék lefutásából egyértelműen látszik az ultrahang pozitív hatása az extrakció hatékonyságára. Ultrahang alkalmazása esetén az anyagátadási tényező a szilárd fázisban nagyobb, mint ultrahang alkalmazása nélkül. Ez a megfigyelés a sejtfalak roncsolódásával magyarázható, amely feltehetőleg az ultrahang hatására következik be.

11. PAPRIKA KOMPONENSEINEK EXTRAKCIÓJA, HOZAM ÉS MARADÉK KONCENTRÁCIÓ EGYÜTTES LEÍRÁSA

Paprika minta (I minta) extrakcióját végeztem el 450 bar nyomáson és 50 °C hőmérsékleten úgy, hogy a töltetet szűrővászonnal tíz egyenlő részre osztottam. A kivonat tömegéből számított hozam értékek mellett meghatároztam a paprika egyes komponenseinek (karotin, kapszaicin, víz) hozamgörbéjét is. Ahhoz, hogy az említett hozamgörbék jól összehasonlíthatóak legyenek, a hozam helyett a dimenziómentes hozamot (Y) ábrázoltam az idő függvényében (11-1. ábra). A Sovová modellt ebben az esetben nem csak az összes olajra, hanem az említett komponensekre külön-külön is illesztettem. A minta jellemzőit a 11-1. táblázatban mutatom be.

11-1. táblázat. Paprika minta és töltet jellemzői

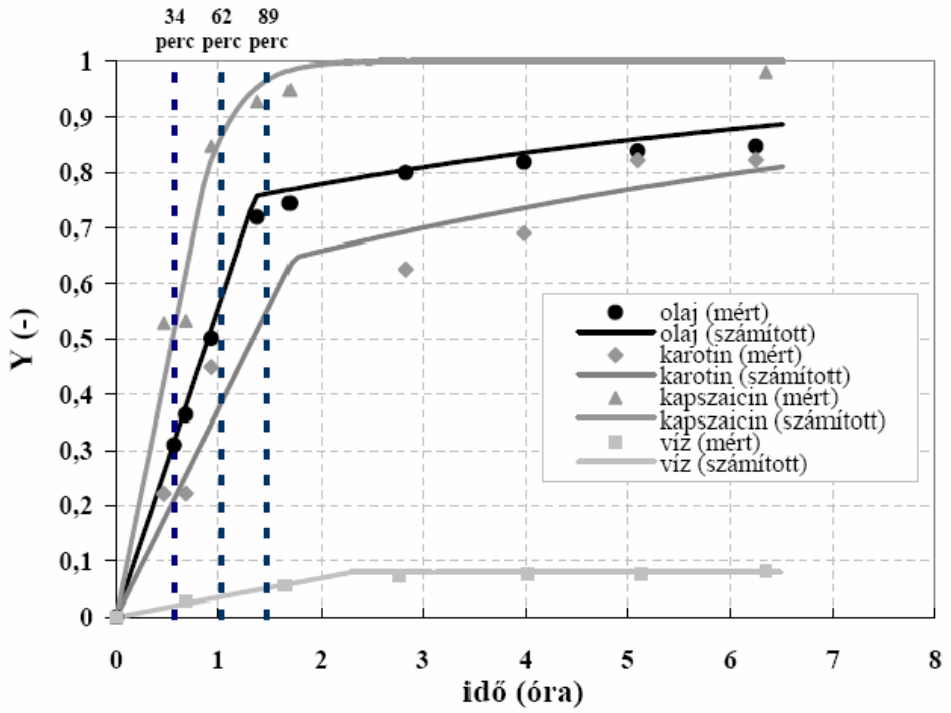
Minta	m_s (kg)	ρ_s (kg/m^3)	x_0 (%)	w (%)	d_0 (mm)	n (-)	ε (m^3/m^3)	a_t (m^2/m^3)
paprika I	1,844	1500	11,3	7,17	0,34	2,5	0,641	9500

A kezdeti olajtartalom (x_0) mellett szükséges volt a modellezett komponensek (karotin, kapszaicin, víz) kezdeti koncentrációjának meghatározása, amelyek értéke rendre 0,221 %; 0,128 % és 7,17 % volt.
A fluid fázisra jellemző paramétereket, valamint a dimenziómentes számokat az összes olajra és a komponensekre a 11-2. táblázatban foglaltam össze.

11-2. táblázat. A fluid fázis jellemzői és a dimenziómentes számok az összes olaj és az egyes komponensek esetén

Komponens	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
paprika olaj	6,52	945,1	0,00174	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	0,538	18,5	0,259
karotin	6,52	945,1	0,000252	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}75\cdot10^{-9}$	0,538	18,8	0,261
kapszaicin	6,52	945,1	0,000306	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	0,538	18,5	0,259
víz	6,52	945,1	0,000738	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$19{,}1\cdot10^{-9}$	0,538	5,7	0,175

Az egyes komponensek esetén az oldhatóságot (y^*) a látszólagos oldhatósággal közelítettem, amely a kezdeti meredekségből számítható, míg az összes olaj esetén a (3-11) empirikus összefüggésből becsültem.



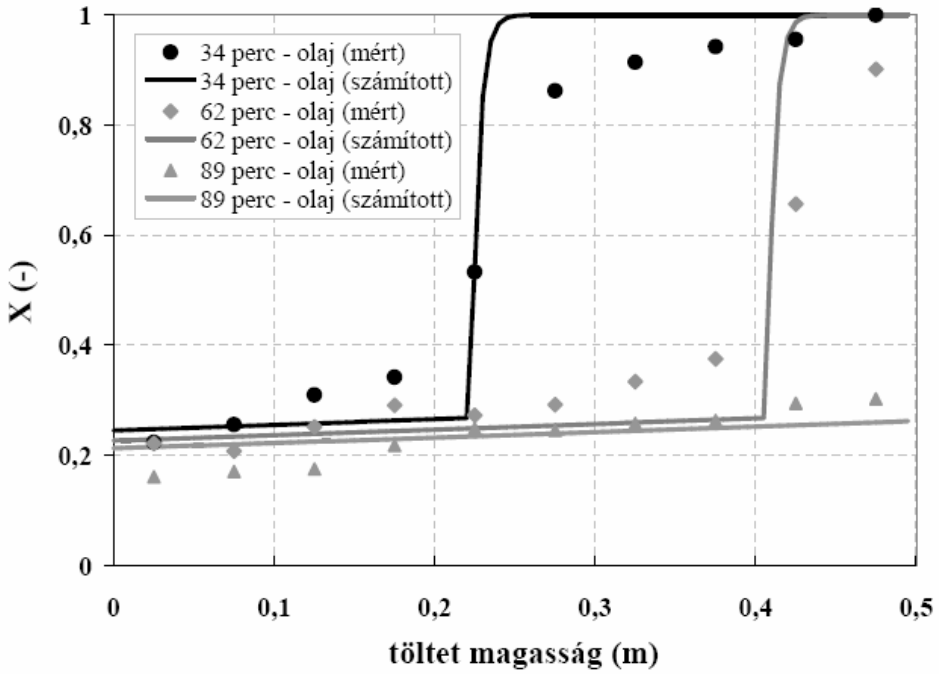
11-1. ábra. Számított és mért hozam értékek paprika komponenseinek extrakciója során

További három extrakciós kísérletet végeztem úgy, hogy az extrakciót megszakítottam 34, 62, illetve 89 perc után, és a vázanyagban maradt paprika olaj, illetve az egyes komponensek koncentrációját meghatároztam az extrakciós töltet helyének függvényében. A modellparaméterek illesztésénél a hozam, illetve a koncentráció görbék együttes leírását tűztem ki célul.
Az egyes komponensek hozam, illetve koncentráció görbéinek leírásához választott modellparamétereket, a hozamgörbékre jellemző determinációs együtthatót (R^2), valamint az anyagátadási tényezőket a 11-3. táblázatban gyűjtöttem össze.

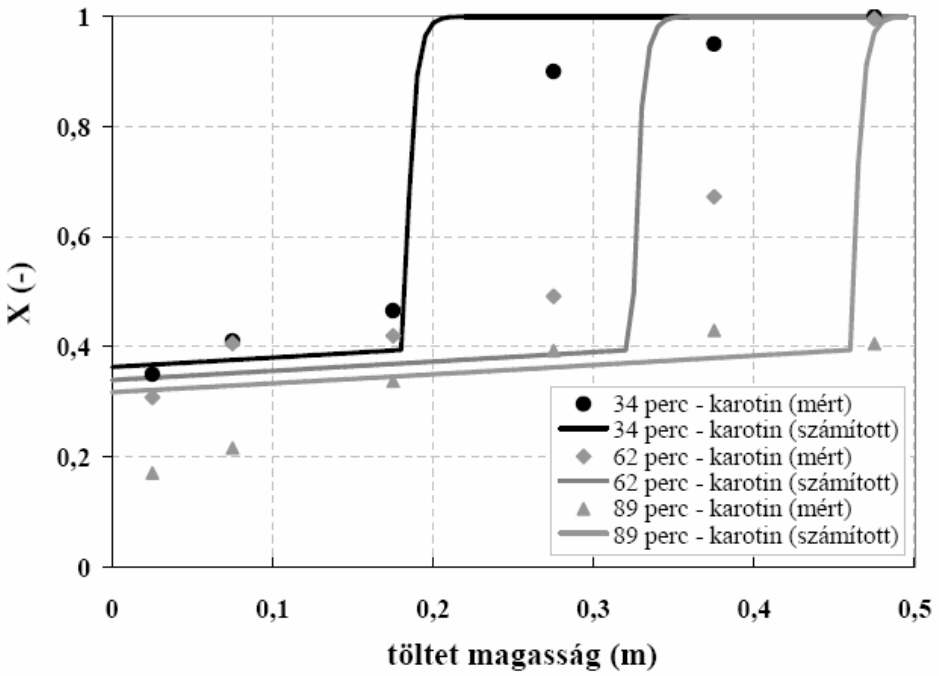
11-3. táblázat. A modellparaméterek, a determinációs együtthatók (R^2) és az anyagátadási tényezők paprika minta komponenseinek extrakciója esetén

Komponens	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (-)	R^2 (-)	k_f (m/s)	k_s (m/s)
paprika olaj	6491	113	0,274	0,731	0,9989	$6{,}71\cdot10^{-6}$	$1{,}55\cdot10^{-9}$
karotin	9668	111	0,365	0,605	0,9676	$6{,}63\cdot10^{-6}$	$1{,}42\cdot10^{-9}$
kapszaicin	3970	113	4,00	0,438	0,9748	$6{,}71\cdot10^{-6}$	$3{,}80\cdot10^{-8}$
víz	104700	271	$2{,}48\cdot10^{-3}$	0,0792	0,9902	$1{,}48\cdot10^{-5}$	$8{,}91\cdot10^{-13}$

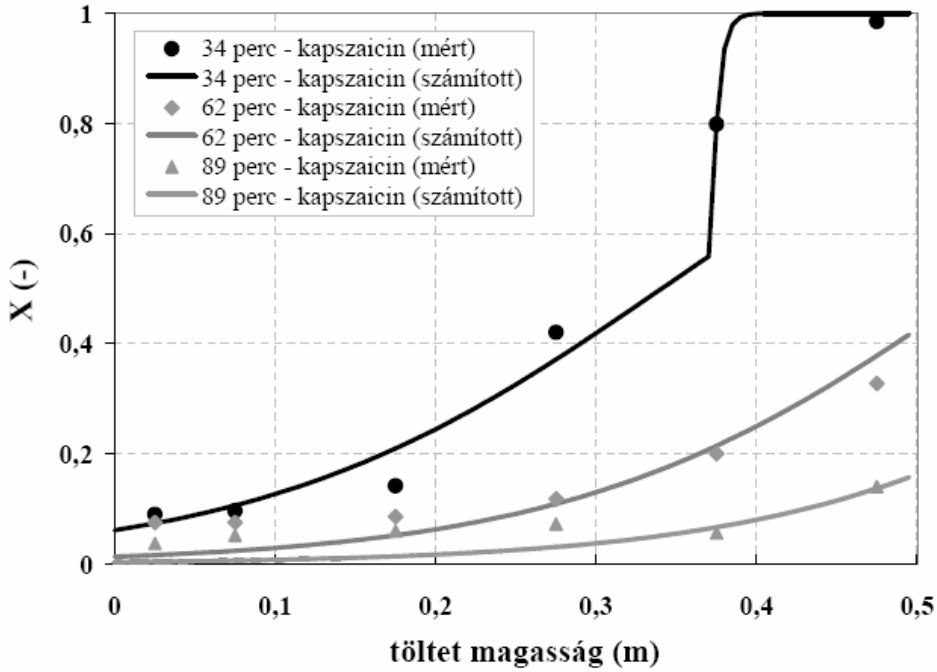
Mivel a modellparaméterek illesztésének feltétele a hozam és a koncentráció görbék együttes leírása volt, azonos paramétereket alkalmazva a koncentráció görbék is számíthatóak az extrakciós töltetmagasság függvényében.
A számított és a kísérletileg meghatározott maradék koncentráció értékeket a 11-2. - 11-5. ábrákon mutatom be. A jobb összehasonlíthatóság érdekében ebben az esetben is dimenziómentes koncentrációkat ábrázoltam.



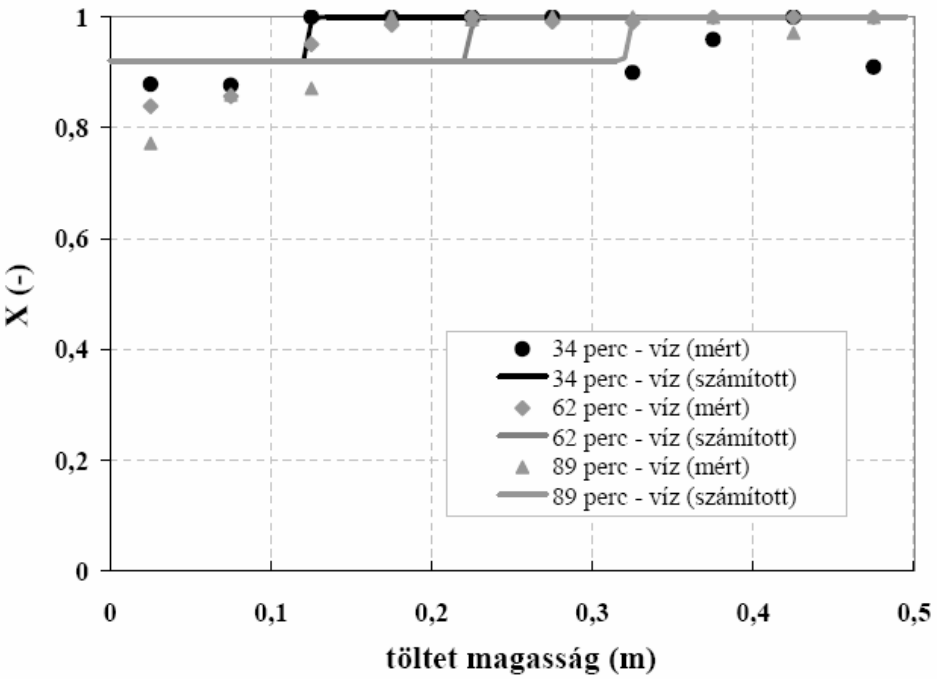
11-2. ábra. A dimenziómentes maradék olaj koncentráció alakulása az extraktor töltetmagasságának függvényében, az extrakciót megszakítva a 34., a 62., illetve a 89. percben.



11-3. ábra. A dimenziómentes maradék karotin koncentráció alakulása az extraktor töltetmagasságának függvényében, az extrakciót megszakítva a 34., a 62., illetve a 89. percben.



11-4. ábra. A dimenziómentes maradék kapszaicin koncentráció alakulása az extraktor töltetmagasságának függvényében, az extrakciót megszakítva a 34., a 62., illetve a 89. percben.



11-5. ábra. A dimenziómentes maradék víz koncentráció alakulása az extraktor töltetmagasságának függvényében, az extrakciót megszakítva a 34., a 62., illetve a 89. percben.

A hozamgörbéket megvizsgálva jól látható, hogy a kapszaicin extrakciója lényegesen gyorsabb, mint a karotin extrakciója. Ugyanez figyelhető meg a koncentráció görbéken. A kapszaicin maradék koncentrációjában egy eltolódást láthatunk a karotin vagy az olaj maradék koncentráció görbéjéhez képest. A görbékről leolvasott következtetések összhangban vannak a 11-3. táblázatban bemutatott modellparaméterekkel. A karotin esetén meghatározott minimális

extrakciós idő (τ) majdnem háromszorosa a kapszaicin esetén meghatározott értéknek, amely a szilárd fázisra jellemző anyagátadási tényezők közötti, több mint egy nagyságrendnyi, különbséggel magyarázható.
A víz esetén az extrakció nagyon rossz hatásfokkal végezhető el. A minimális extrakciós idő, majdnem tízszerese a karotin esetén meghatározott értéknek, míg a szilárd fázis anyagátadási tényezője több mint három nagyságrenddel kisebb. Ennek az lehet a magyarázata, hogy a víz a szilárd vázanyagban kötött formában van jelen, így nehezen vonható ki extrakcióval.

12. FRAKCIONÁLT SZEPARÁCIÓ

Kihasználtam az előbbi fejezetben bemutatott, karotin és kapszaicin extrakciója közötti, eltolódást. Az egyes komponensek elválasztását úgy vizsgáltam, hogy a szeparációs körülményeket kísérletterv szerint módosítottam. A „J” jelű paprika minta extrakcióját végeztem el, azonos extrakciós körülmények között (450 bar, 50°C), azzal a különbséggel, hogy az első szeparátor nyomását (160-240 bar) és hőmérsékletét (35 – 55°C) kísérletterv szerint változtattam. A minta, illetve a töltet jellemzőit a 12-1. táblázatban, míg a fluid fázis jellemzőit a 12-2. táblázatban mutatom be. Mivel a 11 kísérlet esetén a bemért anyag tömege (m_s) és az alkalmazott oldószeráram ($\dot{m}_f$) közel azonos volt, így ezekre a paraméterekre (m_s, $\dot{m}_f$) az átlagos értékeket adtam meg.

12-1. táblázat. A minta, illetve töltet jellemzők a „J” jelű paprika minta esetén

Minta	m_s (kg)	ρ_s (kg/m^3)	x_0 (%)	w (%)	d_0 (mm)	n (-)	ε (m^3/m^3)	a_t (m^2/m^3)
J	0,731	1330	12,9	8,8	0,27	2,0	0,603	15950

12-2. táblázat. A fluid fázis jellemzői a kísérletterv szerint végzett szeparációs kísérletek esetén

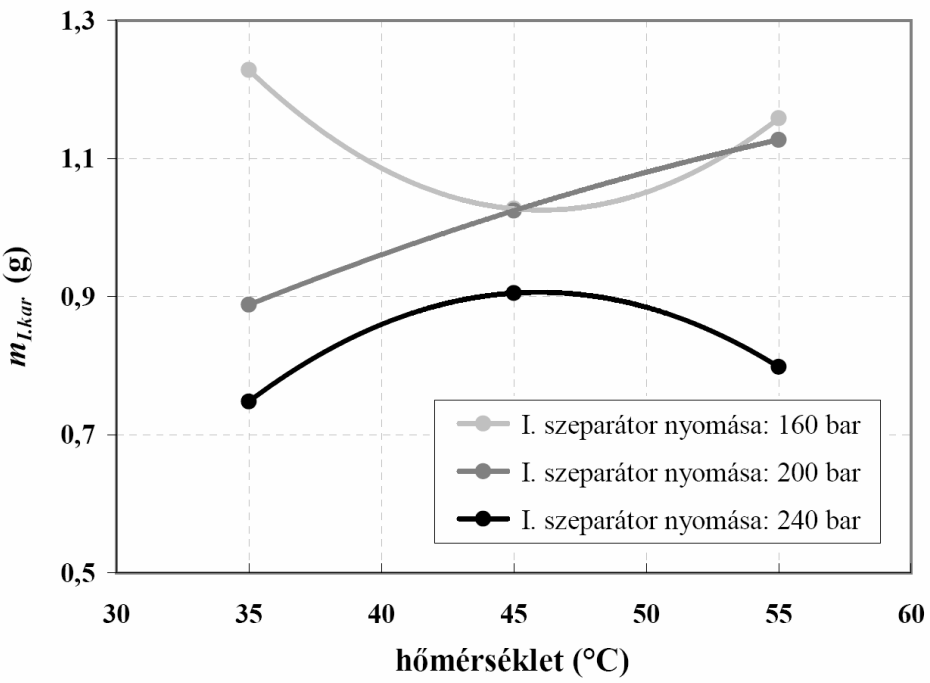
Minta	$\dot{m}_f$ (kg/h)	ρ_f (kg/m^3)	y^* (kg/kg)	η (Pa s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
J	6,67	945,1	0,0120	$1{,}02\cdot10^{-4}$	$5{,}85\cdot10^{-9}$	0,358	18,5	0,212

Az egyes szeparátorokban kinyert minták összes színezék- és kapszaicin-tartalmát, rendre a 7.2.8.1 és a 7.2.8.2 fejezetben bemutatott módszerrel határoztam meg. Az első (*I.*) és a második (*II.*) szeparátorban kinyert olaj (*olaj*), karotin (*kar*) és kapszaicin (*kapsz*) mennyiségét az egyes kísérletek esetén a 12-3. táblázatban foglaltam össze.

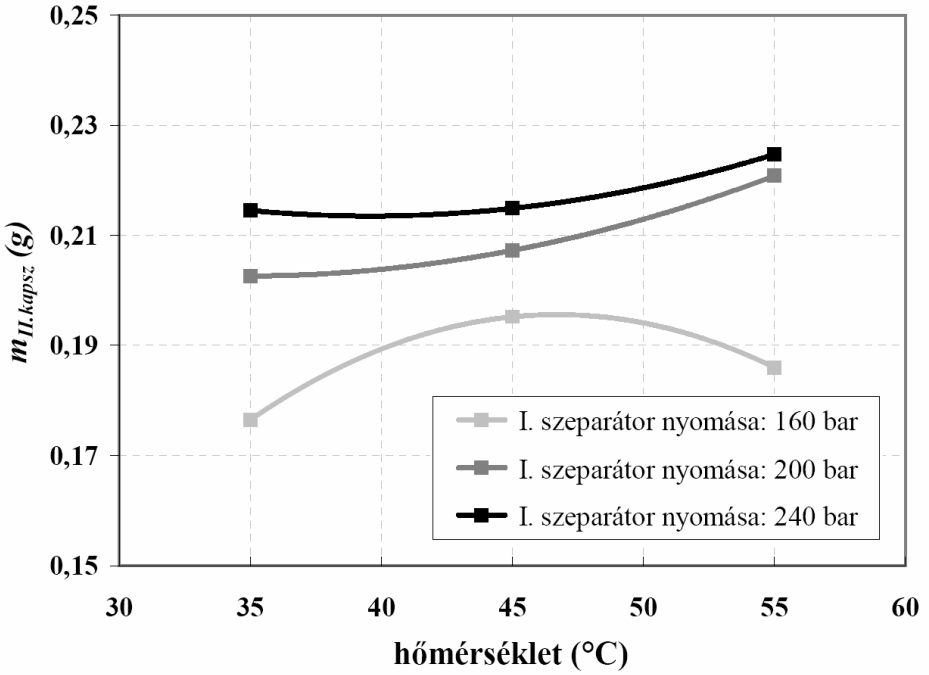
12-3. táblázat. Az első és második szeparátorban kinyert olaj, karotin és kapszaicin mennyiségek

$p_{I.}$ (bar)	$T_{I.}$ (°C)	$m_{I.olaj}$ (g)	$m_{I.kar}$ (g)	$m_{I.kapsz}$ (g)	$m_{II.olaj}$ (g)	$m_{II.kar}$ (g)	$m_{II.kapsz}$ (g)
160	35	47,4	1,23	0,095	31,7	0,39	0,177
160	45	53,8	1,03	0,097	27,6	0,31	0,195
160	55	62,0	1,16	0,131	20,8	0,27	0,186
200	35	40,4	0,89	0,073	37,8	0,37	0,203
200	45	46,2	1,02	0,089	36,1	0,36	0,217
200	45	43,5	0,92	0,077	36,1	0,29	0,200
200	45	44,0	1,14	0,079	36,0	0,46	0,205
200	55	48,4	1,13	0,088	31,3	0,30	0,221
240	35	35,1	0,75	0,075	45,5	0,53	0,215
240	45	33,8	0,91	0,061	47,4	0,58	0,215
240	55	36,7	0,80	0,061	44,5	0,41	0,225

Az első szeparátorban beállított hőmérséklet, illetve nyomás értékek esetén az I. szeparátorban kinyert karotin ($m_{I.kar}$), valamint a II. szeparátorban kinyert kapszaicin ($m_{II.kapsz}$) mennyiségeket rendre a 12-1. és 12-2. ábrán mutatom be.



12-1. ábra. Az I. szeparátorban kinyert karotin mennyisége



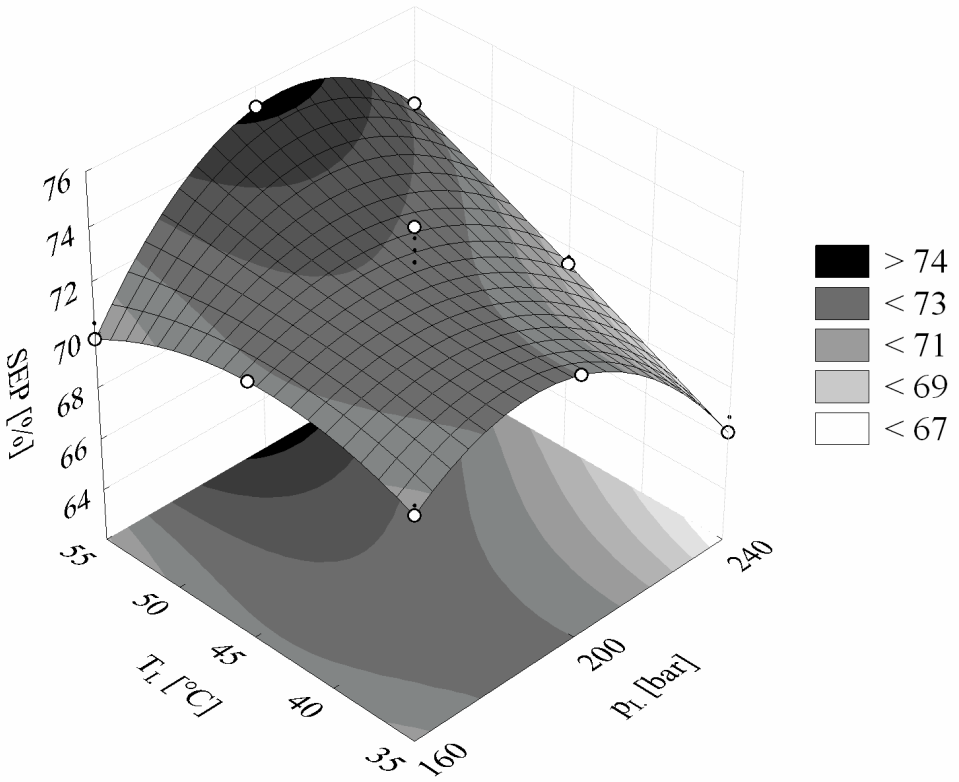
12-2. ábra. A II. szeparátorban kinyert kapszaicin mennyisége

A kísérletterv kiértékeléséhez az alábbi elválasztás függvényt (*SEP*) definiáltam:

$$SEP(\%) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{m_{I.kar}}{m_{I.kar} + m_{II.kar}} + \frac{m_{II.kapsz}}{m_{I.kapsz} + m_{II.kapsz}} \right) \cdot 100 \qquad (12\text{-}1)$$

Ahol *m* a karotin (*kar*), illetve a kapszaicin (*kapsz*) tömegét (g) jelöli az első (*I.*), illetve a második (*II.*) szeparátorban. Amennyiben nincs elválasztás (azaz a karotin és kapszaicin mennyisége egyenletesen oszlik el a két szeparátorban), az elválasztási függvény értéke 50 %,

míg tökéletes elválasztás esetén (a teljes színezék mennyiséget az első, míg a teljes kapszaicin mennyiséget a második szeparátorban nyerjük ki) az elválasztási függvény értéke 100 %.
A kísérletterv eredményeit STATISTICA 8.0 szoftverrel értékeltem ki. Az elválasztás hatékonyságát az első szeparátor nyomásának és hőmérsékletének függvényében a 12-3. ábrán mutatom be.



12-3. ábra. Karotin és kapszaicin elválasztása kísérletterv szerint.

A kísérleti eredmények és az illesztett felület alapján, a vizsgált tartományban, a legjobb elválasztás (75,2 %) akkor érhető el, ha az első szeparátorban 200 bar nyomást és 55°C hőmérsékletet alkalmazunk. Ilyen körülmények között a karotin koncentráció az első szeparátorban, illetve a kapszaicin koncentráció a második szeparátorban rendre 0,023 kg/kg, illetve 0,0071 kg/kg volt. A legrosszabb elválasztást (66,3 %), az első szeparátorban 240 bar nyomást és 35°C hőmérsékletet alkalmazva értem el, ebben az esetben a karotin koncentráció az első szeparátorban és a kapszaicin koncentráció a második szeparátorban rendre 0,021 kg/kg, illetve 0,0047 kg/kg volt. Összehasonlítás képen az átlagos karotin, illetve kapszaicin koncentráció 450 bar nyomáson és 50°C hőmérsékleten nyert paprika olajban rendre 0,017±0,002 kg/kg, és 0,0036±0,0002 kg/kg volt. A legmagasabb karotin koncentrációjú (0,027 kg/kg) terméket az első szeparátorból nyertem a szeparátorban 240 bar nyomást és 45°C hőmérsékletet alkalmazva, míg a legmagasabb kapszaicin koncentrációjú (0,0089 kg/kg) terméket a második szeparátorból nyertem, az első szeparátorban 160 bar nyomást és 55°C hőmérsékletet alkalmazva.
A legalacsonyabb karotin koncentrációjú (0,0081 kg/kg) terméket a második szeparátorból nyertem, az első szeparátorban 200 bar nyomást és 45°C hőmérsékletet alkalmazva, míg a legalacsonyabb kapszaicin koncentrációjú paprika olajat (0,0017 kg/kg) az első szeparátorból kaptam, a szeparátorban 240 bar nyomást és 55°C hőmérsékletet alkalmazva. Az illesztett felület formája arra utal, hogy az I. szeparátor hőmérsékletének további emelése (55°C felett, 200 bar nyomáson) a szeparációs hatékonyság további növekedéséhez vezethetett volna.

13. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkámban a szuperkritikus extrakció matematikai leírására dolgoztam ki egy módszert, amelynek alapjául az irodalomban található számos megközelítés közül a Sovová modellt választottam. A Sovová modell nagy előnye, hogy modellparaméterei származtathatóak, illetve visszavezethetőek fizikai jellemzőkre és mindemellett széles körben alkalmazható növényi anyagok szuperkritikus extrakciójának leírására. Így bizonyos üzemeltetési paramétereket, vagy minta, illetve töltet jellemzőket figyelembe véve meghatározhatóak bizonyos modellparaméterek, míg az illesztett paraméterekből is további fizikai jellemzők számíthatóak. A négy modellparamétert tartalmazó Sovová modell nem csak a hozam leírását teszi lehetővé az idő függvényében, de alkalmas a vázanyagban kialakuló maradék koncentráció profil számítására is.

A modellezési módszer kialakítása során célom az volt, hogy minimalizáljam az illesztendő paraméterek számát. Ezért egyes fizikai jellemzők (szemcseméret, anyagsűrűség, kezdeti koncentráció, stb.) meghatározására egyszerű mérési módszert, míg más jellemzők meghatározására (diffúziós- és anyagátadási tényező a fluid fázisban, szén-dioxid sűrűség, oldhatóság, stb.) empirikus egyenleteket használtam. A négy modellparaméterből kettőt (Q, τ) számítással meghatároztam, így mindössze két illesztendő paraméter (S, q) maradt. Az S és a Q modellparaméterek ismeretében az anyagátadási tényező a szilárd és a fluid fázisban számítható.

A görbe illesztéshez egy számítógépes programot készítettem, amely segítségével az előzőleg számított modellparaméterek, és a kísérleti eredmények ismeretében az illesztendő paraméterek könnyen meghatározhatóak. Bizonyos kísérletek során az extraktorban kialakuló maradék koncentráció profilt is meghatároztam. Ez utóbbi célra a számítógépes programot úgy módosítottam, hogy az illesztendő modellparamétereket a hozam és a maradék koncentráció értékek együttes illesztésével számítsa. A számítógépes program segítségével egy adott extrakciós feladat modellparamétereinek ismeretében számítható a hozam lefutása az idő függvényében, valamint a koncentráció profil a töltetmagasság függvényében tetszőleges extrakciós időpontban, így a teljes extrakciós folyamat tervezhetővé válik.

A töltet és minta jellemzők, illetve az extrakciós körülmények hatásainak feltérképezéséhez számos extrakciós kísérletet végeztem, különböző nyersanyagokat felhasználva, amelyek közül doktori munkámban csak néhány kísérletet emeltem ki az egyes hatások bemutatására.

A különböző keménységű, olaj-, illetve nedvességtartalmú kiindulási anyagok előkészítése más és más aprító berendezést igényel. Az egyes minták szemcseméret-eloszlásának leírására az RRB modellt alkalmaztam eredményesen. Négy különböző kiindulási anyag (kukoricacsíra, tökmag, körömvirág, paprika) aprítását különböző berendezésekkel (ütőkéses daráló, kalapácsos daráló, késes daráló, paprikamalom) végeztem. Bizonyítottam, hogy az RRB modell alkalmas a szemcseméret-eloszlások jó leírására az őrlőberendezés típusától függetlenül.

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

Az oldható anyag-tartalom hatását kukoricacsíra minta extrakciójával szemléltettem. A kukoricacsírából az olaj préseléssel is kinyerhető. Munkám során préseletlen, egyszer préselt és kétszer préselt kukoricacsíra extrakcióját hasonlítottam össze. Azt tapasztaltam, hogy a préselés hatására a szilárd fázisra jellemző anyagátadási tényező jelentősen megnőtt, amelyet a préselés hatására végbemenő sejtroncsolással magyaráztam.

A kezdeti olajtartalom (5 – 28 %) hatását paprika minták extrakciója esetén is megvizsgáltam. Mivel a hozam értékek jelentősen eltérnek a kezdeti olajtartalom különbségei miatt, 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 %) olajtartalom esetén 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.

A kiindulási anyagok szemcsemérete az extrakció 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 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.

Ugyancsak 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 extrakciós nyomás (250 – 450 bar) hatását körömvirág minta extrakcióján mutattam be. Mivel a nyomás növelése növeli a szén-dioxid oldóképességét, jobb hatásfokkal végezhető az extrakció nagyobb nyomást alkalmazva. 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 oldószeráram hatását (4 – 11 kg/h) egyszer préselt kukoricacsíra minta extrakciója esetén vizsgáltam. Hasonló hatás érhető el az oldószeráram növelésével, mint azt már nyomás növelése esetén bemutattam. Az anyagátadási tényező jelentősen nőtt az oldószeráram növekedésével, míg a minimális extrakciós idő nagymértékben csökkent.

Azonos paprika minta extrakcióját különböző térfogatú (5 L, 80 L) extrakciós berendezésben végeztem el. Az extrakciós modellparamétereket megvizsgálva, azt tapasztaltam, hogy a felületen lévő könnyen oldható anyaghányadban (q) lényegesen kisebb volt nagyobb extrakciós térfogat esetén. Mivel azonos minta extrakcióját végeztem el, 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.

Büdöske minták extrakcióját végeztem el különböző mennyiségben (0 %, 5 %, 10 %) hozzáadott segédoldószer (EtOH) alkalmazása mellett. 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.

Egy másik büdöske minta esetén, az ultrahang hatását vizsgáltam. Azonos büdöske minta szuperkritikus extrakcióját végeztük el ultrahang alkalmazása nélkül, majd ultrahang alkalmazásával. Az extrakciós hozamgörbék lefutásából egyértelműen látszik az ultrahang pozitív hatása az extrakció hatékonyságára. 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.

Egy paprika minta és az 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 illesztendő paraméter értékekkel.

Az említett paprika minta extrakciója során az olaj mellett az olajban lévő egyes komponensek (karotin, kapszaicin, víz) hozamát és maradék koncentrációját is meghatároztam. A komponensek esetén is 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 értéknél. Ennek az lehet a magyarázata, hogy víz 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 a kapszaicin és a karotin elválasztására. Az első szeparátor nyomását (160, 200, 240 bar) és hőmérsékletét (35, 45, 55°C) 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.

14. IRODALMI HIVATKOZÁSOK

[1] **Simándi B., Sawinsky J.**, *Műveletek szuperkritikus oldószerekkel*, Olaj Szappan Kozmetika **45** (1996), 3-11.

[2] **Simándi B., Székely E., Sawinsky J.**, *Poláris komponensek oldása szuperkritikus oldószerekben*, Olaj Szappan Kozmetika **54** (2005), 147-153.

[3] **Simándi B., Sawinsky J., Deák A., Kemény S., Fogassy E., Fekete J., Tömösközi S.**, *A szuperkritikus extrakció néhány alkalmazása*, Olaj Szappan Kozmetika **45** (1996), 36-41.

[4] **Gamse T.**, *Application of supercritical fluids*, Olaj Szappan Kozmetika **49** (2000), 21-26.

[5] **Simándi B., Sawinsky J., Deák A., Kemény S., Sass-Kiss Á., Daood H., Vásárhelyiné Perédi K., Czukor B., Domokos J., Héthelyi É., Pálinkás J.**, *Növényi hatóanyagok kinyerése szuperkritikus extrakcióval, a kivonatok felhasználása élelmiszerekben és kozmetikumokban*, Olaj Szappan Kozmetika **49** (2000), 46-47.

[6] **Simándi B., Sawinsky J.**, *A szuperkritikus oldószerek új ipari alkalmazásai*, Olaj Szappan Kozmetika **51** (2002), 3-9.

[7] **Kikic I., Fabiana E.**, *Application of supercritical fluids in pharmaceutical industry*, Olaj Szappan Kozmetika **51** (2002), 10-16.

[8] **Bermejo M. D., Cocero M. J.**, *Supercritical Water Oxidation (SCWO). Application to industrial wastewater treatment*, Olaj Szappan Kozmetika **54** (2005), 154-160.

[9] **Simándi B., Sawinsky J.**, *A szuperkitikus oldószerek új alkalmazási lehetőségei: kémiai és biokémiai reakciók*, Olaj Szappan Kozmetika **49** (2000), 3-13.

[10] **Simándi B., Székely E., Sawinsky J.**, *A szuperkitikus oldószerek alkalmazási lehetőségei a növényi anyagok feldolgozásában*, Olaj Szappan Kozmetika **58** (2009), 3-11.

[11] **Ghazouani J., Chouaieb O., Bellagi A.**, *Evaluation of the parameters of the Bender equation of state for low acentric factor fluids and carbon dioxide*, Thermochimica Acta **432** (2005), 10-19.

[12] **Sovova H., Procházka J.**, *Calculations of compressed carbon dioxide viscosities*, Industrial and Engineering Chemistry Research **32** (1993), 3162-3169.

[13] **Altunin V. V., Sakhabetdinov M. A.**, *Viscosity of liquid and gaseous carbon dioxide at temperatures 220-1300 K and pressure up to 1200 bar*, Teploenergetika **8** (1972), 85-89.

[14] **Vesovic V., Wakeham W. A., Olchowy G. A., Sengers J. V., Watson J. T. R., Millat J.**, *The transport properties of carbon dioxide*, Journal of Physical and Chemical Reference Data **267** (1986), 1038-1043.

[15] **Liu H., Macedo E. A.**, *Accurate correlations for the self-diffusion coefficients of CO_2, CH4, C2H2, H2O és a D2O over wide ranges of temperature and pressure*, The Journal of Supercritical Fluids **8** (1995), 310-317.

[16] **Kawasaki K., Oppenheim I.**, *Logarithmic term in the density expansion of transport coefficients*, Physical Review **139A** (1965), 1763-1768.

[17] **Macedo P. B., Litovitz T. A.**, *On the relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids*, Journal of Chemical Physics **42** (1965), 245-256.

[18] **Eaton A. P., Akgerman A.**, *Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical Fluids*, Industrial and Engineering Chemistry Research **36** (1997), 923-931.

[19] **Jaehoon K., Ruben G. C.**, *Deposition of small organic molecules by the displacement of two immiscible supercritical phases*, Langmuir **22** (2006), 2117-2129.

[20] **Catchpole O. J., King M. B., Bott T. R.**, *A new correlation for predicting diffusion coefficients in typical near-critical solvents*, CHEMPOR'93 – International Chemical Engineering Conference, Porto, Portugal, 1993.

[21] **Reid R. C., Prausnitz J. M., Poiling B. E.**, *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill, New York, 1986, 4th edition.

[22] **Fuller E. N., Schettler P. D., Giddings J. C.**, *A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients*, Industrial and Engineering Chemistry **58** (1966), 18-27.

[23] **Lucien F. P., Foster N. R.**, *Solubilities of solid mixtures in supercritical carbon dioxide: a review*, The Journal of Supercritical Fluids **17** (2000), 111-134.

[24] **Jouyban A., Chan H. K., Foster N. R.**, *Mathematical representation of solute solubility in supercritical carbon dioxide using empirical expressions*, The Journal of Supercritical Fluids **24** (2002), 19-35.

[25] **Chrastil J.**, *Solubility of solids and liquids in supercritical gases*, Journal of Physical Chemistry **86** (1982), 3016-3021.

[26] **del Valle J. M., Aguilera J. M.**, *An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO_2*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **27** (1988), 1551-1553.

[27] **Yu Z., Singh B., Rizvi S. S. H., Zollweg J. A.**, *Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, and fats and oils in supercritical carbon dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids **7** (1994), 51-59.

[28] **Gordillo M. D., Blanco M. A., Molero A., Martinez de la Ossa E.**, *Solubility of the antibiotic penicillin G in supercritical carbon dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids **15** (1999), 183-190.

[29] **Ziegler D. H., Eckert C. A.**, *Correlation and prediction of solid supercritical fluid phase equilibria*, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development **22** (1983), 582-588.

[30] **Bush D., Eckert C. A.**, *Estimation of solid solubilities in supercritical carbon dioxide from solute solvatochromic parameters*, Supercritical Fluids: Extraction and Pollution (Abraham MA, Sunol AK, eds.), ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, 1997, pp. 37–50.

[31] **Catchpole O. J.**, *Supercritical Packed Bed Extraction: A Review*, Process Industries Power the Pacific Rim: Sixth Conference of the Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering; Twenty-first Australasian Chemical Engineering Conference, Official Proceedings of Combined Conference, Barton, ACT: Institution of Engineers, Australia, 1993, pp. 233-236.

[32] **Tan C. S., Liang S. K., Liou D. C.**, *Fluid-solid mass transfer in a supercritical fluid extractor*, The Chemical Engineering Journal **38** (1988), 17-22.

[33] **Puiggené J., Larrayoz M. A., Recasens F.**, *Free liquid-to-supercritical fluid mass transfer in packed beds*, Chemical Engineering Science **52** (1997), 195-212.

[34] **King J. W., Cygnarowicz-Provost M., Favati F.**, *Supercritical fluid extraction of evening primrose oil kinetic and mass transfer effects*, Italian Journal of Food Science **9** (1997), 193-204.

[35] **Wakao N., Funazkri T.**, *Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds : Correlation of sherwood numbers*, Chemical Engineering Science **33** (1978), 1375-1384.

[36] **Mongkholkhajornsilp D., Douglas S., Douglas P. L., Elkamel A., Teppaitoon W., Pongamphai S.**, *Supercritical CO_2 extraction of nimbin from neem seeds- a modelling study*, Journal of Food Engineering **71** (2005), 331-340.

[37] **Allen T.**, *Particle size measurement*, Chapman and Hall, London, 1981, 3rd edition, pp. 139-140.

[38] **Fonyó Zs., Fábry Gy.**, *Vegyipari Művelettani alapismeretek*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998, pp. 245-251.

[39] **Rosin P., Rammler E.**, *Laws governing the fineness of powdered coal*, Journal of the Institute of Fuel **7** (1933), 29-36.

[40] **Bennett J. G.**, *Broken coal*, Journal of the Institute of Fuel **15** (1936), 22-29.

[41] **Kandiah M., Spiro M.**, *Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with supercritical carbon dioxide*, International Journal of Food Science and Technology **25** (1990), 328-338.

[42] **Sovová H., Komers R., Kučera J., Jež J.**, *Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Caraway Essential Oil*, Chemical Engineering Science **49** (1994), 2499-2505.

[43] **Stastová J., Jež J., Bártlová M., Sovová H.**, *Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO_2-III. Extraction from sea buckthorn*, Chemical Engineering Science **51** (1996), 4347-4352.

[44] **Özkal S. G., Yener M. E., Bayindirli L.**, *Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids **35** (2005), 119-127.

[45] **del Valle J. M., Jiménez M., De la Fuente J. C.**, *Extraction kinetics of pre-pelletized Jalapeno peppers with supercritical CO_2*, The Journal of Supercritical Fluids **25** (2003), 33-44.

[46] **del Valle J. M., Jiménez M., Napolitano P., Zetzl C., Brunner G.**, *Supercritical carbon dioxide extraction of pelletized Jalapeno peppers*, Journal of the Science of Food and Agriculture **83** (2003), 550-556.

[47] **Jarén-Galán M., Nienaber U., Schwartz S. J.**, *Paprika (Capsicum annuum) oleoresin extraction with supercritical carbon dioxide*, Journal of Agricultural and Food Chemistry **47** (1999), 3558-3564.

[48] **Riera E., Golás Y., Blanco A., Gallego J. A., Blasco M., Mulet A.**, *Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound*, Ultrasonics Sonochemistry **11** (2004), 241–244.

[49] **Balachandran S., Kentish S. E., Mawson R., Ashokkumar M.**, *Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger*, Ultrasonics Sonochemistry **13** (2006), 471–479.

[50] **Hu A., Zhao S., Liang H., Qiu T., Chen G.**, *Ultrasound assisted supercritical fluid extraction of oil and coixenolide from adlay seed*, Ultrasonics Sonochemistry **14** (2007), 219–224.

[51] **Perva-Uzunalic A., Skerget M., Weinreich B., Knez Z.**, *Extraction of chilli pepper (var. Byedige) with supercritical CO_2: Effect of pressure and temperature on capsaicinoid and colour extraction efficiency*, Food Chemistry **87** (2004), 51-58.

[52] **Daood H. G., Illés V., Gnayfeed M. H., Mészáros B., Horváth G., Biacs P. A.**, *Extraction of pungent spice paprika by supercritical carbon dioxide and subcritical propane*, The Journal of Supercritical Fluids **23** (2002), 143-152.

[53] **Škerget M., Knez Ž., Novak Z., Bauman D.**, *Separation of paprika components using dense CO_2*, Acta Alimentaria **27** (1998), 149-160.

[54] **Simándi B., Oszagyán M., Lemberkovics É., Kéry Á., Kaszács J., Thyrion F., Mátyás T.**, *Supercritical carbon dioxide extraction and fractionation of oregano oleoresin*, Food Research International **31** (1998), 723-728.

[55] **Simándi B., Sass-Kiss Á., Czukor B., Deák A., Prechl A., Csordás A., Sawinsky J.**, *Pilot-scale extraction and fractional separation of onion oleoresin using supercritical carbon dioxide*, Journal of Food Engineering **46** (2000), 183-188.

[56] **Rónyai E., Simándi B., Tömösközi S., Deák A., Vígh L., Weinbrenner Zs.**, *Supercritical fluid extraction of corn germ with carbon-dioxide - ethyl alcohol mixture*, The Journal of Supercritical Fluids **14** (1998), 75-81.

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

[58] **Papamichail I., Louli V., Magoulas K.**, *Supercritical fluid extraction of celery seed oil*, The Journal of Supercritical Fluids **18** (2000), 213-226.

[59] **Peker H., Srinivasan M. P., Smith J. M., McCoy B. J.**, *Caffeine Extraction Rates from Coffee Beans with Supercritical Carbon Dioxide*, AIChE Journal **38** (1992), 761-770.

[60] **Goto M., Smith J. M., McCoy B. J.**, *Kinetics and Mass Transfer for Supercritical Fluid Extraction of Wood*, Industrial and Engineering Chemistry Research **29** (1990), 282-289.

[61] **Goto M., Sato M., Hirose T.**, *Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide*, Journal of Chemical Engineering of Japan **26** (1993), 401-407.

[62] **Škerget M., Knez Ž.**, *Modelling high pressure extraction processes*, Computers and Chemical Engineering **25** (2001), 879-886.

[63] **Catchpole O. J., Grey J. B.**, *Near-Critical Extraction of Sage, Celery, and Coriander Seed*, The Journal of Supercritical Fluids **9** (1996), 273-279.

[64] **Crank J.**, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975, pp. 85.

[65] **Tan C. S., Liou D. C.**, *Modeling of desorption at supercritical conditions*, AIChE Journal **35** (1989), 1029-1031.

[66] **Naik S. N., Lentz H., Maheshawari R. C.**, *Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapour equillibrium conditions*, Fluid Phase Equilibria **49** (1989), 115-126.

[67] **Reverchon E., Donsi G., Osséo L. S.**, *Modeling of Supercritical Fluid Extraction from Herbaceous Matrices*, Industrial and Engineering Chemistry Research **32** (1993), 2721-2726.

[68] **Esquivel M. M., Bernardo-Gil M. G., King M. B.**, *Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil*, The Journal of Supercritical Fluids **16** (1999), 43-58.

[69] **Wong H. Y.**, *Handbook of essential formulae and data on heat transfer for engineers*, Longman Group, Birmingham, UK, 1977, pp. 36.

[70] **Gaspar F., Lu T., Santos R., Al-Duri B.**, *Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids **25** (2003), 247-260.

[71] **Veress T.**, *Sample preparation by supercritical fluid extraction for quantification, A model based on the diffusion-layer theory for determination of extration time*, Journal of Chromatography A **668** (1994), 285-291.

[72] **Martínez J., Monteiro A. R., Rosa P. T. V., Marques M. O. M., Meireles M. A. A.**, *Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide*, Industrial and Engineering Chemistry Research **42** (2003), 1057–1063.

[73] **King M. B., Catchpole O. J.**, *Physicochemical data required for the design of near-critical fluid extraction process*, Extraction of Natural Products with Near-Critical Solvents (King MB, Bott TR, eds.), Blackie Academic Professional, London, UK, 1993.

[74] **Goto M., Roy B. C., Hirose T.**, *Shrinking-Core Leaching Model for Supercritical Fluid Extraction*, The Journal fo the Supercritical Fluids **9** (1996), 128-133.

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

[76] **Sovová H., Kučera J., Jež J.**, *Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO_2- II. Extraction of Grape Oil*, Chemical Engineering Science **49** (1994), 415-420.

[77] **Sovová H., Jež J., Bártlová M., Stastová J.**, *Supercritical carbon dioxide extraction of black pepper*, The Journal of Supercritical Fluids **8** (1995), 295-301.

[78] **Lack E. A.**, *Kriterien zur Auslegung von Anlagen für die Hochdruckextraktion von Naturstoffen*, PhD thesis, TU Graz, 1985.

[79] **Cygnarowicz-Provost M., OBrien D. J., Maxwell R. J., Hampson J. W.**, *Supercritical Fluid Extraction of fungal lipids using mixed solvents: experiment and modeling*, The Journal of Supercritical Fluids **5** (1992), 24-30.

[80] **Kósa L., Lukenics J.-né, Verba A.**, *Vegyipari géptan II.*, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 1997, pp. 157-162.

PH.D. TÉZISEK

Doktori munkám eredményeként az alábbi új tudományos megállapításokat fogalmaztam meg.

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)**.

PUBLIKÁCIÓK

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**

NYILATKOZAT

Alulírott **Nagy Bence** kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2010. február 19.

……
Nagy Bence