

Polskie instalacje przemysłowe do ekstrakcji surowców roślinnych w warunkach nadkrytycznych

Edward RÓJ, Agnieszka DOBRZYŃSKA-INGER – Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 9, 827-836

Wstęp

Polska jest znaczącym producentem chmielu, owoców, warzyw, ziół i innych surowców roślinnych znajdujących zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu [1, 9÷11]. Surowce te są przetwarzane z użyciem różnych technologii, w zależności od przeznaczenia produktu finalnego. Szczególnie interesujące produkty mogą być uzyskane w wyniku przetwarzania tych surowców lub pozostałości po ich przetworzeniu za pomocą ekstrakcji z wykorzystaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. W wyniku ekstrakcji można otrzymać, w zależności od rodzaju surowca, np.: oleozywice, olejki, oleje nienasycone, polifenole i wiele innych substancji roślinnych nadających się do wykorzystywania w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym lub kosmetycznym. Wybrane stałe pozostałości poekstrakcyjne mogą być wykorzystane także przez przemysł paszowy. W Polsce, w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach, wdrożono w 2000 r. proces przerobu chmielu w skali przemysłowej z wykorzystaniem ekstrakcji nadkrytycznej. Uzyskane doświadczenia w tej dziedzinie, uzupełnione m.in. wynikami badań prowadzonymi na instalacji badawczej Instytutu, zostały wykorzystane do opracowania technologii ekstraktów roślinnych z użyciem innych surowców. Opierając się na tych doświadczeniach, opracowano założenia oraz projekt procesowy nowej uniwersalnej instalacji badawczo-produkcyjnej o zdolności przerobowej surowca ok. 2000 t/r, do ekstrakcji surowców roślinnych. Instalacja została wybudowana w ramach projektu RPW dofinansowanego przez PARP i zostanie uruchomiona w połowie 2011 r.

Surowce

Przetwórstwo chmielu

W latach 90. XX w. rozpoczęła się intensywne modernizacja browarów w naszym kraju, która doprowadziła do istotnych zmian technologicznych w produkcji piwa. Szyszki chmielowe stosowane dotychczas na określonym etapie produkcji, zostały wyparte najpierw przez granulaty, a obecnie granulaty są stopniowo wypierane przez ekstrakty chmielowe. Obecnie do produkcji piwa używa się zarówno granulatów jak i ekstraktów chmielowych. Jednak zużycie ekstraktów stopniowo ulega zwiększeniu i należy oczekiwać dalszego wzrostu zainteresowania ekstraktem chmielowym, zwłaszcza dużych producentów piwa. Zbudowane w Instytucie Nawozów Sztucznych instalacje do przetwórstwa chmielu składają się z dwóch węzłów: węzła suszenia wraz z granulacją chmielu oraz węzła ekstrakcji chmielu, i stanowią obecnie zintegrowany ciąg technologiczny, w którym chmiel dostarczony przez producenta jest suszony, granulowany, a następnie poddawany ekstrakcji CO₂ w warunkach nadkrytycznych [2÷8]. Instalację do przerobu chmielu zlokalizowano w Puławach m.in. dlatego, że Polska Wschodnia jest ważnym krajowym ośrodkiem produkcji rolniczej, w tym chmielu (na Lubelszczyźnie skupia się ok. 82% krajowej produkcji chmielu), a jednocześnie mieści się tutaj Instytut. Region ten jest więc naturalnym zapleczem surowcowym dla produkcji ekstraktów. Pomimo niewielkiego udziału Polski w światowej produkcji chmielu, Polska produkuje ok. 3 200 ton chmielu rocznie (porównania Niemcy ok. 30 000 ton), to chmielarstwo korzystnie kształtuje strukturę polskiego rolnictwa. Ponadto, ta dziedzina produkcji rolnej generuje wiele miejsc pracy, w tym zatrudnienie w sektorach przetwórczych współpracujących z producentami chmielu.

Zioła

Ogólna produkcja ziół w Polsce jest oceniana obecnie na ok. 20 000 ton rocznie [9]. Łączna masa pozyskiwanych rocznie surowców z plantacji wynosi, wg danych z ostatnich pięciu lat, ok. 17 000 ton. Plantacje zielarskie zajmują w Polsce powierzchnię ponad 30 000 ha. Blisko 70 gatunków roślin leczniczych uprawia obecnie prawie 20 000 gospodarstw rolnych. W niektórych gatunkach ziół znajdują się oleje, olejki, żywice i inne związki, które mogą być pozyskiwane za pomocą ekstrakcji nadkrytycznej oraz mogą być przedmiotem zainteresowania przemysłu farmaceutycznego, kosmetycznego oraz spożywczego. Współczesne przetwórstwo zielarskie w Polsce oparte jest głównie na produkcji leków roślinnych. Chociaż wg niektórych ocen, produkcja ziołowych środków spożywczych i kosmetycznych będzie miała coraz większe znaczenie gospodarcze, to w najbliższych latach w Polsce największy wpływ na kształt zielarstwa będzie miała ciągle jeszcze produkcja leków roślinnych. Oczekuje się, że najwięcej zmian nastąpi właśnie na rynku leków roślinnych, który przyjmie charakter nowoczesnego rynku farmaceutycznego. Szacuje się, że wartość polskiego rynku produktów zielarskich ukształtuje się na poziomie ok. 250 mln EUR i będzie miał wysoką rangę wśród krajów Europy Środkowej i Wschodniej. Na polskim stabilnym rynku produktów dominują tradycyjne, znane od lat produkty zielarskie. W odróżnieniu od innych europejskich rynków leków roślinnych, w Polsce duże znaczenie mają środki stosowane w chorobach i zaburzeniach układu pokarmowego oraz przeznaczone do ogólnej poprawy odporności organizmu. Coraz większe zainteresowanie wzbudzają także kosmetyki naturalne, zawierające określone substancje pochodzenia roślinnego. Zwiększony popyt na kosmetyki ziołowe wpływa na wzrost zainteresowania przedsiębiorstw zielarskich produkcją różnego rodzaju preparatów roślinnych do celów kosmetycznych, a w szczególności roślinnymi substancjami aktywnymi stosowanymi do kosmetyków o specjalnym działaniu. Równolegle, od wielu lat rynek produktów spożywczych oferuje różne nowe formy żywności, w tym suplementy diety. Ważniejszymi składnikami funkcjonalnymi tych produktów są przetwory zielarskie. Taka sytuacja stwarza zupełnie nowe możliwości dla przemysłu zielarskiego. Powstaje ekonomicznie ważny obszar rozwoju produkcji rolnej. Pomimo stałego rozszerzania asortymentu ziół uprawnych, ich zbiór ze stanu naturalnego będzie wciąż jednym ze źródeł zaopatrzenia przemysłu zielarskiego w surowce. Ocenia się, że w Polsce ze stanowisk naturalnych, pozyskuje się ok. 100 gatunków roślin leczniczych. Łączna masa pozyskiwanego rocznie surowca mieści się w granicach od 3 do 5 tysięcy ton. Zbiór poszczególnych gatunków roślin leczniczych waha się w granicach od kilkudziesięciu kilogramów do kilkuset ton rocznie. Uważa się, że możliwe jest pozyskiwanie masy surowców zielarskich pochodzących ze stanowisk naturalnych na poziomie 7 tys. ton rocznie, bez widocznego wpływu na środowisko naturalne. Obecne trendy krajowe wskazują, że zbiory ze stanowisk naturalnych będą w przyszłości małe, na rzecz surowców pochodzących głównie z upraw. Polska jest krajem o dużym potencjale produkcji surowców zielarskich. Uprawa ziół w Polsce ma wieloletnią tradycję. Istnieją też nowoczesne wyspecjalizowane gospodarstwa rolne, związane z zielarstwem; wiele z nich prowadzi uprawy niektórych gatunków ziół na areale powyżej 20 ha. W ostatnich dziesięcioleciach ukształtowały się rejon upraw zielarskich, co daje możliwość pozyskiwania dużych partii surowców o względnie podobnej jakości. Polska posiada też znaczną

liczbę własnych odmian roślin leczniczych. Istniejące na terenie Polski zakłady zielarskie dysponują dużym potencjałem przetwórczym. Ich zdolności produkcyjne na wszystkich podstawowych etapach przetwórstwa zielarskiego znacznie przekraczają potrzeby krajowego rynku. Zdolności produkcyjne w zakresie głównie rozpuszczalnikowej ekstrakcji ziół zostały w ostatnich latach zwiększone i znacznie przekraczają krajowe potrzeby. Istnieją jeszcze rezerwy w pozyskiwaniu ekstraktów z ziół w oparciu o czyste, ekologiczne technologie, np. ekstrakcję nadkrytyczną z użyciem ditlenku węgla. Ta technologia umożliwia, do pewnego stopnia, prowadzenie rozdziału produktów, czego nie można dokonać w procesie ekstrakcji z użyciem rozpuszczalników organicznych. Osobnym problemem są możliwości w zakresie dalszego przerobu otrzymanych ekstraktów. Ekstrakty te mogą być przetwarzane na wiele sposobów, także poza przemysłem farmaceutycznym. Nadziejemy na pełniejsze wykorzystanie ekstraktów stanowi rozwój firm technologicznych skupionych wokół parków naukowo-technologicznych, intensywnie w Polsce rozwijanych. Analizy wskazują, że krajowy przemysł zielarski jest ukształtowany na dobrych podstawach i nie wymaga szczególnych działań wspomagających. Niezbędna jest natomiast rozbudowa zaplecza technicznego, które pozwoli na dalszy przerób uzyskanych ekstraktów. Przedsiębiorstwa zajmujące się przetwórstwem zielarskim wiedzą, że przyszłość należy do ekstraktów wysoko przetworzonych, o dużej wartości dodanej. Rozwiązania opracowane w INS, wcześniej przeznaczone dla potrzeb technologii ekstraktów chmielowych, obecnie stwarzają możliwość zastosowania do ekstrakcji wielu innych surowców roślinnych, i mogą znakomicie pomóc w dostarczaniu technologii dla zaawansowanego przetwórstwa. Jeżeli surowiec zielarski będzie przez plantatorów traktowany jak surowiec farmaceutyczny, a przetwórstwo zielarskie przyjmie cechy nowoczesnego przemysłu farmaceutycznego (co w wielu zakładach już ma miejsce), Polska może być liczącym się w świecie krajem w dziedzinie zielarstwa.

Odpany z wytwórni soków

Polska jest znaczącym producentem owoców. Średnio rocznie: truskawek – ok. 178 tys. ton, malin – ok. 47 tys. ton, czarnych porzeczek – ok. 115 ton, porzeczek czerwonych – 65 tys. ton [10]. W wyniku przetwórstwa prowadzonego w wytwórniach soków otrzymuje się odpady, wśród których znajdują się nasiona oraz części miąższu, w tym skórki. W ostatnich latach wzrosło w UE i Polsce zainteresowanie nowymi możliwościami wykorzystania i zagospodarowania wytlóków owocowych. Powstają przedsiębiorstwa zajmujące się suszeniem i wydobywaniem oleju z nasion roślin oleistych i nasion owoców. Najczęściej stosuje się technikę tłoczenia na zimno, ale tłoczenie oleju z nasion owoców jagodowych na zimno nie jest wydajne i zwykle prowadzi do polimeryzacji składników oleju. Do tego celu bardziej przydatna jest ekstrakcja nadkrytyczna ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym (dotychczas stosowana w Polsce tylko sporadycznie i w niewielkiej skali) umożliwiająca ekstrakcję lipofilowych składników z nasion w warunkach zapewniających wysoką jakość higieniczną pozostałości poekstrakcyjnej. Ponieważ, jak wspomniano wcześniej, Polska jest przodującym w świecie producentem owoców jagodowych, zwłaszcza w zakresie porzeczek, truskawek i malin, to niezbędne są badania rozwojowe i przemysłowe o dużym potencjale innowacyjnym, prowadzące do stopniowego rozwiązania problemu kompleksowego zagospodarowania wytlóków z korzyścią dla środowiska, przedsiębiorców, a także konsumentów, którzy będą zainteresowani spożyciem żywności zmniejszającej ryzyko występowania niektórych chorób cywilizacyjnych. Duże praktyczne znaczenie ma zatem należyte zagospodarowanie nasion tych trzech owoców jagodowych. Oleje z nasion porzeczek, malin i truskawek zawierają po ok. 50% kwasu linolowego oraz 30-35% kwasu linolenowego. Oleje z malin i truskawek zawierają wyłącznie kwas α -linolenowy (ALA), zaś olej z porzeczek kwas ALA w ilości 10-19% i kwas γ -linolenowy (GLA) w 11-24%. Porzeczeki,

obok wiesiołka i ogórecznika, są najważniejszym źródłem kwasu GLA. W organizmie zdrowego młodego człowieka kwas GLA, 18:3(n-6) powstaje w wątrobie z kwasu linolowego. Z wiekiem zanika efektywność tej przemiany i konieczne jest wprowadzanie kwasu GLA z dietą lub suplementami diety. Nasiona, zwłaszcza porzeczek i truskawek, zawierają też blisko 20% białka i ok. 50% błonnika, które są zwykle deficytowymi składnikami diety. Nowe technologie i techniki oddzielania nierozpuszczalnych w wodzie składników owoców jagodowych od soku, umożliwiają otrzymywanie wytlóków o wysokiej zawartości suchej masy, często powyżej 40% i ponad 30% udziale nasion, a to sprawia, że zmniejsza się ilość odpadów i zagrożenie środowiska i, z drugiej strony, odpady – zgodnie z prawem ochrony środowiska (Dz. U. 2001, Nr 62, poz. 627) i ustawą o odpadach (Dz. U. 2001, Nr 112, poz. 1206) – łatwiej i taniej można poddawać dalszemu przetwarzaniu, polegającemu na odzysku z nich cennych surowców do dalszego wykorzystania. Odzysk jest działaniem niestwarzającym zagrożenia dla życia, zdrowia ludzi ani dla środowiska; prowadzi do wykorzystania odpadów w całości lub w części, albo odzyskiwania substancji i materiałów, i ich właściwego zastosowania. Szczególnie przyjazna dla środowiska i konsumentów jest bezodpadowa i bezrozpuszczalnikowa ekstrakcja lipofilowych składników odpadów z zastosowaniem ekstrakcji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym, tzw. ekstrakcja SFE (*supercritical fluid extraction*). Metoda ta jest obecnie najlepszym sposobem pozyskiwania podatnych na utlenianie ekstraktów olejowych bogatych w kwasy α - i γ -linolenowe oraz tokoferole z materiałów roślinnych. Literatura naukowa i źródła elektroniczne dostarczają wiele informacji o korzystnym oddziaływaniu składników bioaktywnych, pozyskiwanych zwykle metodą tłoczenia na zimno, z nasion roślin jagodowych, uprawianych w różnych krajach. Oleje rafinowane z nasion owoców jagodowych w USA i Niemczech są produkowane z przeznaczeniem do produkcji przeciwśłonecznych i przeciwstarzeniowych kremów do pielęgnacji skóry, a w części są stosowane jako suplementy diety. Wiedza o technologii ekstrakcji nadkrytycznej w zastosowaniu do krajowych surowców roślinnych nie jest dostateczna. W jedynej instalacji półtechnicznej z użyciem tej techniki ekstrakcji w Polsce uzyskano wysoką wydajność procesu i bardzo obiecujący skład oraz właściwości ekstraktów olejowych z czarnej porzeczki; w toku są kolejne doświadczenia z użyciem innych nasion. Ważnym celem badań i uzasadnieniem ich zakresu jest poszerzenie oferty rynkowej standaryzowanych kosmetycznych olejów z nasion tych owoców i zaproponowanie prozdrowotnych artykułów żywnościowych, zarówno suplementów diety jak i żywności powszechnego spożycia, wzbogaconej przetworami i ekstraktami uzyskanymi z pozostałości poekstrakcyjnej odpowiednio: porzeczek, malin i truskawek. Badania własne wykazały także, że pozostałości poekstrakcyjne nasion czarnej porzeczki z procesu SFE w skali doświadczałnej, poza znaczną zawartością składników odżywczych, zawierają łatwo fermentowane frakcje błonnika i charakteryzują się potencjalnym efektem prebiotycznym. Wstępne badania wskazują także na występowanie efektu obniżania wskaźników peroksydacji lipidów i zwiększanie aktywności glikolitycznej mikroflory jelitowej. Terapeutyczne i prozdrowotne właściwości ekstraktów z malin są znane od dawna, a przypisuje się je pochodnym kwasu elagowego i antocyjanom; w ostatnim dwudziestolecu nasiliły się badania nad wyjaśnianiem mechanizmów ich prozdrowotnego działania. Materiały poekstrakcyjne truskawek i malin, otrzymane z użyciem techniki SFE, są mniej poznane, ale istnieją uzasadnione podstawy, aby przypuszczać, że zawierają hydrolizowane elagotaniny, których właściwości i sposób izolowania wymagają dalszych kompleksowych badań.

Podstawy ekstrakcji nadkrytycznej

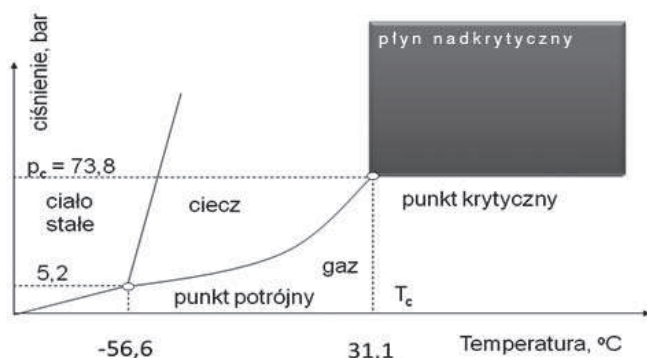
Własności fizyczne i transportowe płynów nadkrytycznych

Ciec lub gaz osiąga stan nadkrytyczny i stają się płynami w stanie nadkrytycznym (*supercritical fluids*, SF), gdy temperatura i ciśnienie,

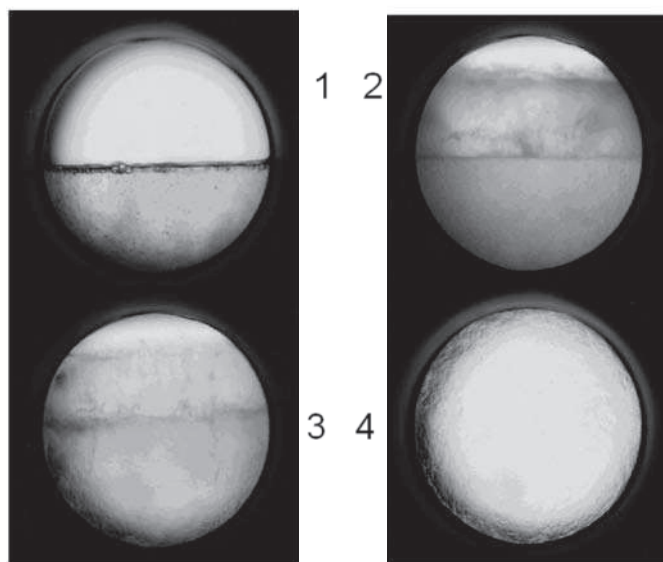
Wykaz parametrów fizycznych i transportowych

Parametry fizyczne i transportowe	Ciecz	Płyn nadkrytyczny	Gaz, t, p – otoczenia
Gęstość, kg/m ³	600-1600	200-800	0,6-2
Lepkość, Pas	(0,5 – 1,0) 10 ⁻³	(0,5 – 1,0) 10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Dyfuzyjność, m ² /s	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁷	10 ⁻⁵

w jakim się znajdują, przekracza wartości ich parametrów krytycznych: temperatury (T_c) i ciśnienia (P_c). Powstała faza posiada własności pośrednie między cieczą i gazem. Płyny w stanie nadkrytycznym nie mogą być skroplone przez podniesienie ciśnienia. Poprzez zmianę temperatury lub ciśnienia można zmieniać właściwości fizykochemiczne płynów nadkrytycznych, co znajduje zastosowanie w praktyce. Szczególnie duże zmiany własności fizykochemicznych obserwuje się w pobliżu punktu krytycznego. W obszarze tym nawet niewielkie zmiany ciśnienia powodują duże wahania współczynnika lepkości oraz dyfuzji, a także gęstości. Na rysunku 1 przedstawiono wykres fazowy dla ditlenku węgla. Zaznaczono na nim charakterystyczne punkty: tzw. punkt potrójny oraz punkt krytyczny. Zaznaczono także obszary gazu, cieczy, ciała stałego oraz obszar nadkrytyczny. Należy zwrócić uwagę, że parametry krytyczne dla ditlenku węgla są dość łagodne (T_c, P_c). Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia ditlenku węgla w różnych fazach przemian fazowych. Na rysunku 2.1 widać układ dwufazowy z wyraźnie zaznaczoną granicą pomiędzy cieczą a parą. Na rysunku 2.2, w miarę podgrzewania zbiornika z ditlenkiem węgla, następuje powolne zacieranie się granicy pomiędzy cieczą i parą. Na rysunku 2.3 można zaobserwować postęp tego procesu, a na rysunku 2.4 już pełne przejście do stanu nadkrytycznego; na zdjęciu pojawia się wyraźnie tylko jedna faza.



Rys. 1. Wykres fazowy dla ditlenku węgla



Rys. 2. (2.1, 2.2, 2.3, 2.4) Zdjęcia ditlenku węgla w różnych etapach przemian fazowych

W tabelcy I zestawiono wybrane parametry fizyczne i transportowe płynów występujące w fazie ciekłej, nadkrytycznej i gazowej. Z zamieszczonych danych wynika, że parametry płynów nadkrytycznych mieszczą się w przedziale pomiędzy parametrami fizycznymi i transportowymi gazów i cieczy.

Zachowanie się płynu w warunkach nadkrytycznych można rozpatrywać w kategoriach jego mobilności, która dla płynów w warunkach nadkrytycznych oceniana jest bardzo wysoko. W rezultacie można stwierdzić, że rozpuszczalność w płynie nadkrytycznym jest zbliżona do rozpuszczalności w fazie ciekłej, podczas gdy zdolność do penetracji stałej matrycy jest zbliżona do własności transportowych gazu. Oznacza to, że proces ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych jest znacznie szybszy od procesów klasycznej ekstrakcji cieczowej. Jednocześnie możliwość sterowania parametrami procesu pozwala na prowadzenie rozdzielu produktów ekstrakcji. Szybkość ekstrakcji zależy od gęstości płynu nadkrytycznego, a ta od ciśnienia i temperatury. Zdolność płynu nadkrytycznego do rozpuszczania ciał stałych zależy zarówno od gęstości jak i temperatury. Przy wyższych temperaturach i tych samych gęstościach proces ekstrakcji przebiega szybciej.

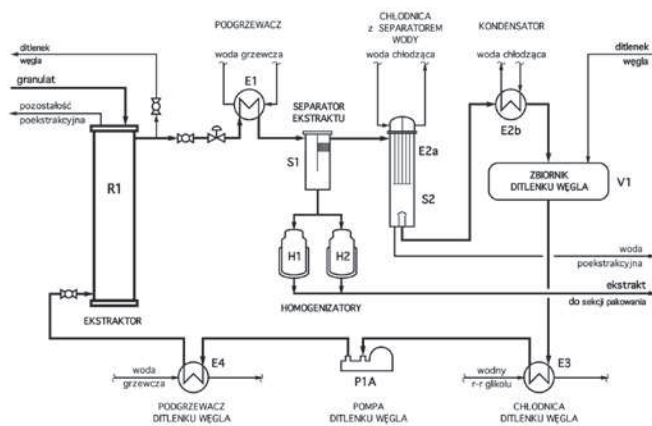
Opis procesu ekstrakcji nadkrytycznej

Do pozyskiwania ekstraktów z materiałów roślinnych coraz szerzej stosowana jest ekstrakcja płynem nadkrytycznym (SFE) z użyciem ditlenku węgla [7, 8]. Ditlenek węgla jest gazem całkowicie niepalnym i nietoksycznym, i jest chętnie wykorzystywany do ekstrakcji cennych związków roślinnych. Można łatwo kontrolować jego zdolności do rozpuszczania różnych substancji zmieniając parametry procesu. Możliwości tej nie oferują tradycyjne metody ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz. Ditlenek węgla nie rozpuszcza niektórych związków, np.: fenoli, alkaloidów czy glikozydów, ze względu na ich polarny charakter. Niewielki dodatek rozpuszczalników organicznych, np.: metanolu, etanolu, acetonu, acetonitrylu, eteru etylowego, dichlorometanu lub dodatek wody, pozwala na zwiększenie wydajności procesu ekstrakcji związków polarnych.

Proces ekstrakcji jest prowadzony w aparaturze wysokociśnieniowej. Instalacja do ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych zbudowana jest następujących podstawowych elementów: ekstraktor RI, wymienniki ciepła E1, E2a, E2b, E3, E4, pompa cyrkulacyjna PIA, system chłodniczy, separatory S1 i S2, zawory ekspansyjne. Proces ekstrakcji ma charakter szarżowy. Każdy cykl produkcyjny rozpoczyna się od załadunku materiału do ekstraktora, po czym następuje zamknięcie aparatu za pomocą specjalnego zamka, zwanego szybkozamkiem. Kolejną operacją jest powolne podnoszenie ciśnienia w ekstraktorze, aż do wartości ciśnienia roboczego. Szybkość podnoszenia ciśnienia limitowana jest wartością temperatury wewnątrz ekstraktora i wydajnością pompy. Dopuszczalną wysokość temperatury ustala się pod kątem wymagań technologicznych, określonych dla przetwarzanego materiału, oraz ze względu na dopuszczalne parametry pracy ekstraktora; temperatura wewnątrz ekstraktora nie powinna przekraczać określonego poziomu podanego przez producenta ekstraktora. Po osiągnięciu określonego poziomu temperatury wewnątrz aparatu, podczas procesu ekstrakcji należy spowolnić proces napełniania ekstraktora lub chwilowo nawet go zatrzymać. Proces napełniania można kontynuować dopiero po obniżeniu się temperatury do bezpiecznego poziomu. Po osiągnięciu ciśnienia roboczego w ekstraktorze następuje uruchomienie cyrkulacji ditlenku węgla. Jest to początek właściwego procesu ekstrakcji. Do pompy cyrkulacyjnej podaje się ciekły ditlenek węgla schłodzony do odpowiedniej temperatury, aby zapobiec kawitacji.

MO3 - Produkty ekstrakcji nadkrytycznej i jej zastosowania

cji oraz uszkodzeniu zaworów lub nurów pompy. Poziom schłodzenia ditlenku węgla zależy od ciśnienia, do jakiego sprężony jest ditlenek węgla. Ditlenek węgla, po redukcji ciśnienia, może być schładzany za pomocą odpowiedniego agregatu chłodniczego lub innego systemu chłodniczego (np. chłodzenie wodne). Schemat obiegu ditlenku węgla pokazano na rysunku 3. Proces ekstrakcji trwa przez określony czas, charakterystyczny dla danego surowca, aż do wyczerpania się złoża, po czym następuje zatrzymanie ekstraktora i, po zredukowaniu ciśnienia panującego wewnątrz ekstraktora do poziomu ciśnienia otoczenia i otwarciu ekstraktora, następuje wyladunek złoża. Wymienniki ciepła służą zarówno do dostarczenia ciepła niezbędnego do przeprowadzenia ditlenku węgla w stan nadkrytyczny, E4 jak i do schłodzenia strumienia ditlenku węgla, E3 podawanego do pompy wysokociśnieniowej dla zapobieżenia kawitacji. Inne wymienniki służą do dostarczania ciepła do płaszczy ekstraktorów lub rur, a także separatorów i homogenizatorów, dla zapobieżenia osadzaniu się ekstraktu na ściankach aparatów lub rur. Zawory ekspansyjne służą do redukcji ciśnienia do określonego poziomu i decydują o stabilności pracy instalacji.



Rys. 3. Schemat technologiczny instalacji do ekstrakcji surowców roślinnych użyciem CO₂ w warunkach nadkrytycznych

Polskie instalacje przemysłowe do ekstrakcji surowców roślinnych w warunkach nadkrytycznych

Instalacja do ekstrakcji chmielu

Nowoczesne wytwórnie piwa używają głównie ekstraktów chmielowych, które są skoncentrowanymi wyciągami żywic i olejków aromatycznych z szyszek chmielowych. Chociaż w szyszkach chmielowych jest wiele związków, to do najważniejszych należą α-kwasy i β-kwasy. Przedmiotem handlu są tylko α-kwasy i ich ilość decyduje o opłacalności produkcji i przetwórstwa chmielu. Dlatego też większym zainteresowaniem cieszą się odmiany chmielu, które zawierają większe zawartości α-kwasów. Odmiany chmielu o niskiej zawartości α-kwasów, nawet jeżeli są cenione przez producentów piwa ze względu na zawartość olejków aromatycznych, ulegają powolnej eliminacji z plantacji jako mniej opłacalne. α-Kwasy przy produkcji piwa ulegają procesowi izomeryzacji przechodząc w izo-α-kwasy, które są źródłem charakterystycznej goryczki. Izo-α-kwasy mogą ulegać dalszym niekorzystnym przemianom pod wpływem światła podczas przechowywania piwa; dlatego do przechowywania piwa z zawartością izo-α-kwasów używane są ciemne butelki lub metalowe puszki.

W Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach opracowano technologię ekstraktów chmielowych oraz wybudowano i uruchomiono instalację do przerobu szyszek chmielowych wg tej technologii. Instalacja do ekstrakcji chmielu składa się z czterech ekstraktorów, każdy o pojemności ok. 2,6 m³. W charakterze rozpuszczalnika używany jest ditlenek węgla w warunkach nadkrytycznych. Instalacja może pracować pod ciśnieniem 250-300 bar, przy temperaturze ok. 35-90°C. Proces ekstrakcji chmielu jest procesem

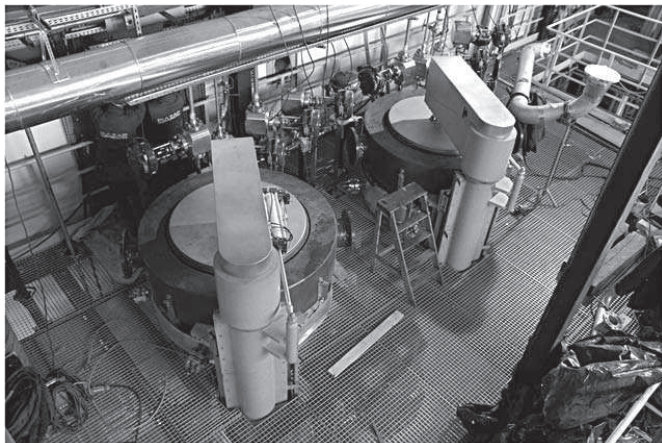
periodycznym, ponieważ konieczna jest wymiana złoża w każdym ekstraktorze po jego wyczerpaniu. Zastosowanie czterech ekstraktorów umożliwia prowadzenie procesu ekstrakcji w sposób ciągły, nawet przy krótkotrwałym cyklu ekstrakcji, poprzez utrzymywanie trzech ekstraktorów w ruchu i przygotowanie czwartego ekstraktora do pracy (wyladunek wyekstrahowanego chmielu i załadunek świeżego surowca). Ze względu na konieczność częstego otwierania ekstraktorów, w procesie produkcji ekstraktów stosuje się specjalne rozwiązania zamknięć, tzw. szybkozamki, które pozwalają otworzyć i zamknąć każdy ekstraktor w czasie kilkunastu sekund. Ekstraktory wyposażone są układy filtracyjne zabezpieczające przed unoszeniem stałych cząstek chmielu. Ekstraktory połączone są ze sobą systemem rur i zaworów, które umożliwiają pracę w układzie szeregowym, równoległym lub mieszanym. Jest to niezbędne w pracy z kilkoma ekstraktorami jednocześnie. Wprowadzając do ruchu kolejny ekstraktor ze świeżym chmielem, wyłącza się z ruchu ekstraktor, w którym zakończony został proces ekstrakcji. Załadunek ekstraktorów odbywa się poprzez odpowiedni system zasypu złożony z wciągnika, tzw. big-bagów. Wyladunek wyekstrahowanego chmielu odbywa się za pomocą transportu pneumatycznego.



Rys. 4. Widok na ekstraktory do ekstrakcji chmielu

Uniwersalna instalacja badawczo-produkcyjna do ekstrakcji surowców roślinnych

Uniwersalna instalacja badawczo-produkcyjna do ekstrakcji surowców roślinnych złożona jest z dwóch ekstraktorów o objętości roboczej ok. 2,2 m³ oraz średnicy 1 m. Surowiec będzie można wprowadzać do ekstraktorów dwoma sposobami: z użyciem specjalnych koszy lub wsypywać bezpośrednio do aparatu. W zależności od przyjętego sposobu zasypu złoża, ekstraktor zostanie odpowiednio przygotowany do pracy. Przy pracy z użyciem koszy, filtry zainstalowane są bezpośrednio na koszach i nie stosuje się innej filtracji płynu po ekstrakcji. W przypadku pracy bez koszy, w ekstraktorach montowane są ruszty wykonane ze spieków oraz filtry w części wylotowej z ekstraktorów. Instalacja może pracować w zakresie wartości ciśnień od 200 do 530 bar przy temperaturze do 100°C. Posiada ona dwa stopnie separacji: stopień separacji wysokociśnieniowej do 300 bar oraz stopień separacji niskociśnieniowej przy ciśnieniu ok. 60 bar. Ponadto posiada niskociśnieniowy stopień separacji wody, pracujący pod ciśnieniem ok. 60 bar. Instalacja przeznaczona jest do ekstrakcji surowców roślinnych, a w szczególności papryki, nasion owoców jagodowych, kielków ryżowych i zbożowych oraz wielu innych surowców, zawierających w szczególności oleje nienasycone. Nie przewiduje się wykorzystania tej instalacji do ekstrakcji chmielu. Instalacja jest wyposażona w agregaty chłodnicze do schładzania ditlenku węgla na ssaniu pompy oraz do schładzania CO₂ i jego kondensacji, a także do separacji wody. Dzięki temu instalacja będzie niezależna od warunków otoczenia i będzie mogła być wykorzystywana przez cały rok.



Rys. 5. Widok na ekstraktory

Podsumowanie

Polska jest krajem o liczącej się produkcji rolniczej w Europie. Sprzyjający klimat pozwala na produkcję wysokiej jakości owoców, warzyw, ziół, a także innych surowców roślinnych. Dlatego polskie produkty pochodzenia roślinnego, zarówno nieprzetworzone jak i przetworzone, są chętnie nabywane przez klientów krajowych i zagranicznych. Polska jest także liczącym się w świecie producentem przetworzonych produktów pochodzenia roślinnego, np.: soków, przecierów, dżemów i innych wyrobów przemysłu rolno-spożywczego. Zarówno surowce roślinne (ziola), jak również pozostałości po przerobieniu owoców (np. nasiona i skórki miąższu) i warzyw, mogą być dalej przetwarzane z użyciem ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych. Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach opracował technologię ekstraktów chmielowych oraz wybudował i uruchomił pierwszą w krajach Europy Środkowo-Wschodniej instalację do wytwarzania ekstraktów chmielowych. Prowadzi także od kilku lat badania nad wykorzystaniem innych surowców roślinnych do pozyskiwania cennych produktów dla różnych dziedzin przemysłu. Przeprowadzone w INS próby ekstrakcji nasion owoców jagodowych w warunkach nadkrytycznych potwierdziły obecność wysokiej jakości olejów wielonienasyconych oraz flawonoidów. Uzyskane oleje i barwniki naturalne można szeroko wykorzystywać, np.: w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym i paszowym. Ekstrakcja surowców roślinnych w warunkach nadkrytycznych z wykorzystaniem CO₂ jest nadal intensywnie rozwijana w Instytucie Nawozów Sztucznych. Opracowano technologię oraz wybudowano uniwersalną instalację badawczo-produkcyjną do przerobu surowców roślinnych, w tym surowców z zawartością ekstraktów olejowych oraz oleożywic z papryki. Polska ma szansę być w czołówce producentów wysokiej jakości komponentów kosmetyków, żywności oraz leków, jeżeli dotrzyma kroku najlepszym oraz będzie kontynuować prace nad poszerzeniem oferty opartej na produktach ekstrakcji nadkrytycznej.

Polska jest aktualnie jedynym w Europie Środkowo-Wschodniej producentem ekstraktu chmielowego na skalę przemysłową z wykorzystaniem procesu ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych z użyciem ditlenku węgla. Technologia ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych z użyciem CO₂ należy do technologii zaawansowanych, nie zanieczyszcza środowiska, nie generuje szkodliwych pozostałości. Produkty ekstrakcji oraz pozostałości poekstrakcyjne są sterylne czyste, bez żadnych szkodliwych dodatków. Ekstrakty mogą być przez długi czas przechowywane bez widocznej utraty cennych właściwości. Pozostałości poekstrakcyjne można przeznaczyć do dalszego wykorzystania, np. w przemyśle spożywczym lub paszowym. Istnieje możliwość wykorzystania technologii ekstrakcji do wytwarzania ekstraktów z wielu krajowych surowców pochodzenia naturalnego, w tym roślinnego. Ekstraktami naturalnymi są zainteresowane firmy przemysłu spożywczego, kosmetycznego, farmaceutycznego i paszowego [11].

Literatura

1. Janiszewska E., Wittrowa-Rajchert D.: *Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym, żywności*. Nauka. Technologia. Jakość 2005, **4** (45), 5-16.
2. Skowroński B.: *Process of hop extraction with CO₂ in supercritical conditions*. Polish J. Chem. Technol. 2005, **7**, 4, 29-32.
3. Skowroński B., Mordecka Z.: *Polska instalacja ekstrakcji nadkrytycznej chmielu*. Przem. Chem. 2001, **80**, 11, 521-523.
4. Rój E.: *Przetwórstwo chmielu w Polsce z wykorzystaniem ekstrakcji nadkrytycznej*. Chemik 2009, **3**, 122-125.
5. Rój E., Skowroński B.: *Optymalizacja kosztów wytwarzania ekstraktów chmielowych*. Przem. Chem. 2006, **85/8-9**, 655-657.
6. Rój E., Skowroński B.: *Modelowanie procesu ekstrakcji chmielu w warunkach nadkrytycznych*. Przem. Chem. 2006, **85/8-9**, 1140-1141.
7. Skorek U., Hubicki Z., Rój E.: *Intensyfikacja wykorzystania ekstraktu chmielowego do produkcji piwa*. Chemik 2011, **3**, 160-163.
8. Zgłoszenie patentowe nr P 382 347, 2007.
9. Jambor J.: *Uprawa ziół i przetwórstwo zielarskie w Polsce – stan obecny i perspektywy rozwoju*. 12th International Congress of Polish Herbal Committee 2007, **53**, 2, 22-24.
10. Rój E., Dobrzyńska-Inger A., Kostrzewa D., Kołodziejczyk K., Sójka M., Król B., Miszczak A., Markowski J.: *Otrzymywanie ekstraktów olejowych z nasion owoców jagodowych z wykorzystaniem CO₂ w warunkach nadkrytycznych*. Przem. Chem. 2009, **88**, 12, 1325-1330.
11. Szumacher-Strabel M., Zmora P., Rój E., Stochmal A., Pers-Kamczyc E., Urbańczyk A., Oleszek W., Lechniak D., Cieślak A.: *The potential of the wild dog rose (Rosa canina) to mitigate in vitro rumen methane production*. J. Anim. Feed Sci. 2011, **20**, 285-299.

Dr hab. inż. Edward RÓJ jest absolwentem Wydziału Automatyki i Informatyki Politechniki Śląskiej (1974). Jest profesorem nadzwyczajnym w Instytucie Nawozów Sztucznych oraz kierownikiem Zakładu Ekstrakcji Nadkrytycznej. Zainteresowania naukowe: technologia chemiczna, zastosowanie płynów nadkrytycznych.

Mgr inż. Agnieszka DOBRZYŃSKA-INGER jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej (2000). Pracuje w Instytucie Nawozów Sztucznych jako specjalista badawczo-techniczny. Zainteresowania naukowe: inżynieria chemiczna i procesowa, płyny nadkrytyczne.

Maria Skłodowska-Curie: pierwiastek kobiecości w świecie nauki

W dniach od 11 lipca do 9 września 2011 r. Biblioteka Główna Politechniki Śląskiej przygotowała wystawę jubileuszową z okazji Roku Marii Curie-Skłodowskiej (MSC-100) „Maria Skłodowska-Curie: pierwiastek kobiecości w świecie nauki”, zorganizowaną w sali wystawowej biblioteki przy pl. Inwalidów Wojennych w Gliwicach. Maria Skłodowska-Curie – fizyczka i chemiczka polskiego pochodzenia, która wynalazła dwa nowe pierwiastki – rad i polon. Odkryła radioaktywność. Pracowała nieustannie i bardzo ciężko, oddając swoje życie nauce. Dwukrotna laureatka nagrody Nobla, która do dziś pozostaje jedynym uczonym uhonorowanym tą nagrodą w dwóch różnych dziedzinach nauk przyrodniczych. Pierwsza w historii kobieta, która wykładała na Sorbonie. Ukochana żona Piotra Curie, matka dwóch córek, siostra i przyjaciółka. Jednym zdaniem – wielki naukowiec i wielki człowiek. Na wystawie prezentowane są liczne materiały poświęcone życiu i pracy Marii Skłodowskiej –Curie.

(<http://www.biblioteka.gliwice.pl/>, 19.08.2011)