

Ekstrakcja nadkrytyczna materiału roślinnego ditlenkiem węgla. Powiększenie skali procesu ze skali laboratoryjnej do 1/4 technicznej

Zygmunt BUJNOWSKI, Robert BRZOZOWSKI, Stefan SZARLIK, Jacek CYBULSKI, Magdalena JEZIEWSKA-ZIĘBA, Barbara KAŃKOL, Zbigniew DAJBROWSKI, Andrzej GOŚ – Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 9, 849-858

Wprowadzenie

Ekstrakcja jest dyfuzyjnym procesem wymiany masy wykorzystywanym do wydzielania składników z mieszanin ciał stałych i cieczy. Składnik z fazy ekstrahowanej przechodzi do rozpuszczalnika pod wpływem różnicy stężeń, aż do osiągnięcia stanu równowagi.

Ekstrakcja nadkrytyczna stanowi szczególną postać ekstrakcji rozpuszczalnikowej, w której rolę rozpuszczalnika spełnia płyn znajdujący się powyżej temperatury i ciśnienia krytycznego. W warunkach nadkrytycznych parametry fizykochemiczne płynu przybierają wartości pośrednie między stanem gazowym i ciekłym, charakteryzujące się niską lepkością przy stosunkowo dużej gęstości oraz wysokiej wartości współczynnika dyfuzji. Dzięki temu płyny nadkrytyczne posiadają dobre własności penetracyjne i transportowe, a tym samym nadają się jako rozpuszczalniki w procesach ekstrakcji. Zmiany ciśnienia i temperatury w zakresie parametrów nadkrytycznych w istotny sposób zmieniają ich zdolności rozpuszczania i selektywność [1, 2].

W niektórych przypadkach do strumienia gazu dodawany jest w sposób ciągły strumień ciekłego rozpuszczalnika, nazywanego entrainerem. Odpowiedni dobór entrainera może w znacznym stopniu zwiększyć szybkość i selektywność ekstrakcji. Odparowanie entrainera uzyskać można przez ustalenie odpowiedniej temperatury pracy separatora odbierającego ekstrakt.

Do wydzielania składników ze stałych surowców pochodzenia roślinnego bardzo często stosowany jest ditlenek węgla. Ditlenek węgla jest obojętny fizjologicznie i nie reaguje z większością substancji pochodzenia naturalnego oraz łatwo oddziela się od wyekstrahowanego produktu. Ponadto posiada własności bakteriostatyczne, jest niepalny, tani i łatwo dostępny. Procesy w skali przemysłowej prowadzone są z jego pełną recyrkulacją.

Innym ważnym powodem stosowania ekstrakcji nadkrytycznej do izolacji substancji z materiału roślinnego jest fakt, że ekstrakty uzyskane w drodze ekstrakcji CO₂ nie zawierają pozostałości rozpuszczalników tak, jak ma to często miejsce w przypadku klasycznych ekstrakcji rozpuszczalnikowych. Zdarza się także, że rozpuszczalniki organiczne i temperatura, stosowane w klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej, powodują zmniejszenie lub nawet utratę własności czynnych wyekstrahowanych składników.

Wymienione zalety ditlenku węgla jako rozpuszczalnika w ekstrakcji nadkrytycznej przyczyniają się do jego stosowania w ekstrakcjach, których produkty przeznaczone są dla przemysłu farmaceutycznego, kosmetycznego i spożywczego.

Wykorzystanie ekstrakcji nadkrytycznym oraz ciekłym CO₂ do wydzielania oleju z nasion lnu przedstawiono w wielu publikacjach. W części z nich badano wpływ ciśnienia, rozdrobnienia surowca i przepływu CO₂ na szybkość i wydajność procesu, a w niektórych przypadkach wyniki doświadczalne porównywano z wynikami uzyskanymi w drodze obliczeń, używając matematycznych modeli procesu [3÷5]. W kolejnych publikacjach przedstawiono badania, w których porównano wydajności procesu ekstrakcji oleju z nasion lnu za pomocą nadkrytycznego CO₂ prowadzonego w różnych warunkach temperatury i ciśnienia, z klasycznymi ekstrakcjami rozpuszczalnikowymi eterem naftowym [6] i heksanem [7].

Ekstrakcja nadkrytyczna za pomocą CO₂ suszonych liści herbaty omówiona została w patencie opisującym wielowariantowy proces ekstrakcji, w którym, w zależności od parametrów ekstrakcji i stosowanego entrainera, uzyskiwano różne produkty końcowe [8]. Produktami tymi były odkofeinowane liście herbaciane, kofeina, aromat herbaciany oraz polifenole.

Różnorodność surowców roślinnych i wiążące się z tym zmienne właściwości fizykochemiczne uzyskiwanych ekstraktów, wymagają odrębnego ustalania warunków prowadzenia ekstrakcji dla każdego przypadku. Poza parametrami ekstrakcji, takimi jak ciśnienie i temperatura procesu, równie istotnym czynnikiem może okazać się także sposób odbioru samego ekstraktu. W czasie prowadzenia ekstrakcji szarżowej do końca w celu usunięcia wszystkich składników z surowca, uzyskiwany ekstrakt zmienia swój skład, gęstość i lepkość. W niektórych przypadkach pod koniec procesu ekstrakcji może on być w warunkach odbioru ekstraktu ciałem półstałym lub stałym.

W dostępnej literaturze nie znaleziono przykładów ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ makuchów lnianych, które stanowią pozostałość po wytlaczaniu na prasach oleju z nasion lnu, ani opisu ekstrakcji liści zielonej herbaty prowadzącej do całkowitej izolacji wszystkich składników. Dlatego, dla obu tych przypadków, parametry procesu należało wyznaczyć doświadczalnie.

W pracy przedstawiono wyniki ekstrakcji makuchów lnianych i suszonych liści zielonej herbaty za pomocą CO₂ w skali laboratoryjnej i 1/4 technicznej.

Część doświadczalna

Wykonane w skali laboratoryjnej próby ekstrakcji posłużyły do ustalenia optymalnych temperatur prowadzenia procesu oraz pokazały wpływ stosowania etanolu i metanolu jako entrainerów. Wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej wykorzystano następnie do powiększenia skali procesu i wykonania ekstrakcji za pomocą CO₂ w skali 1/4 technicznej.

Surowce i odczynniki

W doświadczeniach ekstrakcji poddawano surowce roślinne, którymi były makuchy lniane i suszone liście zielonej herbaty.

Makuchy lniane pochodziły z zakładów olejarskich i stanowiły typowy odpad produkcyjny z linii wytłaczania oleju na prasach z nasion lnu, wykorzystywany jako dodatek do pasz zwierzęcych.

Ilość substancji oleistych znajdująca się w makuchach oznaczona została w drodze ekstrakcji toluenem w temperaturze wrzenia i wynosiła ok. 10-12% wagowych.

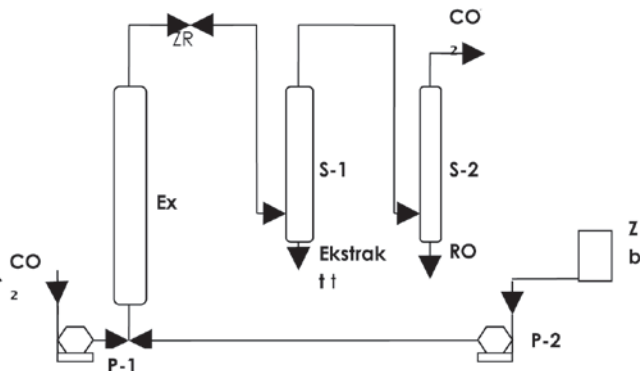
Suszone liście zielonej herbaty o nazwie handlowej „Gun Powder” uzyskano z Zakładów Przemysłu Zielarskiego Natur-Vit z Pińczowa. Herbata ta jest jednym z gatunków zielonej herbaty sprowadzanej w opakowaniach hurtowych i konfekcjonowanych w zakładzie.

Przed ekstrakcją oba surowce roślinne zmielono za pomocą młynka udarowego osiągając rozdrobnienie ziarna wynoszące poniżej 0,75 mm.

Do ekstrakcji używano ditlenku węgla firmy Messer Polska z Chorzowa oraz w charakterze entrainerów rektyfikowanego spożywczego spirytusu 95% z Lubelskich Zakładów Spirytusowych oraz metanolu o czystości cz.d.a. firmy Chempur.

Aparatura do ekstrakcji nadkrytycznej i prowadzenie doświadczeń

Uproszczony schemat instalacji do badań procesów ekstrakcji nadkrytycznej przedstawiono na rysunku 1. Ciąg technologiczny aparatury laboratoryjnej różnił się od aparatury ¼ technicznej jedynie wielkością aparatów, zakresem urządzeń pomiarowych oraz sposobem rozwiązania ogrzewania ekstraktorów.



Rys. 1. Schemat instalacji do badań procesów ekstrakcji nadkrytycznej

Po umieszczeniu w ekstraktorze Ex odważonej ilości rozdrobnionego materiału roślinnego i ustaleniu ciśnienia procesu, do ekstraktora podawano rozpuszczalnik pompą P-1. Pompa wyposażona była w manometr i współpracowała z układem regulacji ciśnienia. Na rurociągu wylotowym z ekstraktora znajdował się zawór rozprężający ZR, utrzymujący ciśnienie w ekstraktorze. Bezciśnieniowy węzeł odbioru ekstraktu składał się z separatorów S-1 i S-2 oraz nieuwzględnionego na rysunku 1, układu pomiarowego ilości gazowego rozpuszczalnika. Chwilowy przepływ mierzono za pomocą rotametri, a ilość całkowitą – gazomierzem. Ekstrakt zbierano do szklanych pojemników umieszczanych wewnątrz separatora S-1, a produkty lotne, które okazały się głównie entrainerem, do szklanych pojemników umieszczanych wewnątrz separatora S-2. Separator S-2 chłodzony był do temperatury -30°C. Strumień entrainera podawano ze zbiornika magazynowego Zb do rurociągu wlotowego ekstraktora ciśnieniową pompą dozującą P-2.

Objętość ekstraktora aparatury laboratoryjnej wynosiła ok. 150 cm³, a separatorów S-1 i S-2 ok. 50 cm³. W instalacji ¼ technicznej ekstraktor o objętości 10 dm³ współpracował z separatorami S-1 i S-2, których objętości wynosiły 1 dm³.

Prowadząc doświadczenia, odbiór ekstraktu przerywano po każdym dniu pracy i wznowiano w dniu następnym.

Omówienie wyników badań

Opis doświadczeń i omawianie wyników podzielono, ze względu na wielkość skali prowadzonego procesu, na badania laboratoryjne i ¼ techniczne. W każdej ze skal przedstawiono osobno ekstrakcje makuchów lnianych oraz liści zielonej herbaty.

Skala laboratoryjna

Badania ekstrakcji wykonywane w skali laboratoryjnej, mające na celu znalezienie najkorzystniejszej temperatury procesu, prowadzono pod ciśnieniem 20 MPa i przy przepływie CO₂ wynoszącym 40-60 dm³/h. Dla porównania uzyskanych danych, wyniki doświadczeń przeliczono na wsad surowca roślinnego o wadze 100 g, a przyrosty wagi ekstraktu, odniesiono do czasów przepływu takich

samych objętości użytego ditlenku węgla. Kolejne doświadczenia prowadzono z użyciem etanolu oraz, w przypadku makuchów lnianych, metanolu jako entrainera, sprawdzając ich działanie dla temperatury, w której proces zachodził najszybciej.

a) Makuchy lniane

Szybkość procesu ekstrakcji makuchów lnianych za pomocą CO₂ badano dla temperatur 27°C, 40°C, 60°C i 80°C. W doświadczeniu, w którym temperatura wynosiła 27°C, a więc była niższa od temperatury krytycznej ditlenku węgla (T_k CO₂ = 31,05°C), rozpuszczalnik znajdował się w fazie ciekłej.

W próbie ekstrakcji surowych makuchów lnianych prowadzonej w temperaturze 35°C pod ciśnieniem 20 MPa, w charakterze entrainera użyto metanolu, który dozowano do strumienia ditlenku węgla w sposób ciągły w ilości 2 cm³/h. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zamieszczono w tablicy 1.

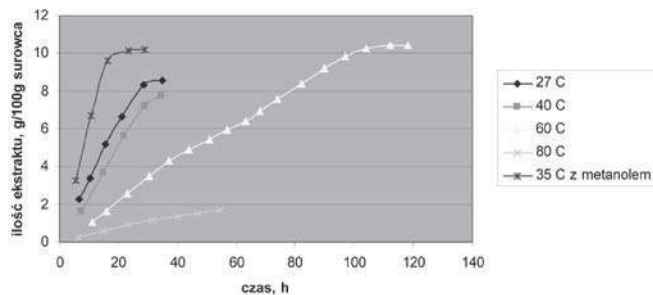
Tablica 1

Zestawienie ekstrakcji makuchów lnianych

Temperatura									
27°C		40°C		60°C		80°C		35°C / z metanolem 2 cm ³ /h	
Czas, h	Ilość ekstraktu narastająco, g	Czas, h	Ilość ekstraktu narastająco, g	Czas, h	Ilość ekstraktu narastająco, g	Czas, h	Ilość ekstraktu narastająco, g	Czas, h	Ilość ekstraktu narastająco, g
6,5	2,2849	7,5	1,6522	11	1,0483	6,25	0,2293	5,5	3,2448
10,25	3,3716	15	3,6736	16	1,6568	14,75	0,5973	10,75	6,6895
15,75	5,1605	21,75	5,6277	23	2,592	23,25	0,915	16,25	9,5957
21,25	6,6675	29	7,2317	30,5	3,4803	31,75	1,1428	23,5	10,1323
28,75	8,3415	34,5	7,7325*	37	4,3092	40,25	1,3491	29	10,1675
35	8,5355*			44	4,879	46,75	1,5153		
				51	5,4225	54,5	1,6988*		
				57	5,9397				
				63	6,4198				
				68	6,9419				
				74	7,5755				
				82	8,4161				
				90	9,186				
				97	9,8215				
				104	10,2467				
				112	10,4277				
				118	10,4485				

* – ekstrakcji nie prowadzono do końca

Graficzny obraz przebiegu procesu ekstrakcji w wykonanych doświadczeniach przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Szybkość ekstrakcji makuchów lnianych – skala laboratoryjna

Wyniki ekstrakcji surowych makuchów lnianych za pomocą CO₂ pokazują, że szybkość procesu zależy w znacznym stopniu od temperatury. W wykonanych próbach ekstrakcji surowych makuchów lnianych największą szybkość procesu osiągnięto w pobliżu temperatury krytycznej ditlenku węgla, tj. w zakresie temperatur 27-35°C. Szybkość ta zwiększyła się o ok. 30% po zastosowaniu w charakterze entrainera alkoholu metylowego. Analizując uzyskane wykresy wyraźnie widać, że w 60°C ekstrakcja zachodziła czterokrotnie wolniej niż w procesie prowadzonym w temperaturze 27°C. W ekstrakcjach prowadzonych do końca (w temp. 60°C i 35°C z entrainerem), aż do zaniku strumienia ekstraktu, wydajności procesu wyniosły ponad 10% i były porównywalne z klasycznymi ekstrakcjami rozpuszczalnikowymi.

Na podstawie prób ekstrakcji makuchów lnianych w skali laboratoryjnej zdecydowano o prowadzeniu ekstrakcji w powiększonej skali za pomocą nadkrytycznego CO₂ w temperaturze 35°C, stosując entrainer.

b) Zielona herbata

W celu dokonania oceny wpływu temperatury na szybkość procesu ekstrakcji suszonych liści zielonej herbaty za pomocą CO₂, wykonano próby ekstrakcji w 35°C, 40°C i 60°C. Doświadczenia prowadzono pod ciśnieniem 20 MPa do czasu zaniku ekstraktu w strumieniu CO₂, a uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 2.

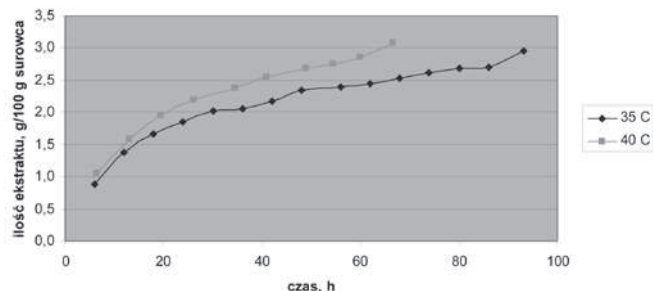
Tablica 2

Zestawienie ekstrakcji liści zielonej herbaty (ilość ekstraktu na 100 g surowca)

Temp. ekstrakcji, °C	35	40	60
Czas ekstrakcji, h	24	24	24,5
Ilość ekstraktu, g	1,8234	2,1894	2,0834

Ze względu na zbliżone ilości ekstraktu odebrane w ekstrakcjach prowadzonych w temperaturach 40°C i 60°C próby z entrainerem etanolowym wykonano w 35°C i 40°C. Przed ekstrakcjami do surowca dodawano 5 cm³ etanolu. W czasie procesu, do strumienia ditlenku węgla dozowano w sposób ciągły entrainer w ilości 2 cm³/h. Wyniki doświadczeń przeliczone na 100 g surowca i przepływ CO₂ wynoszący 55 dm³/h przedstawiono w tablicy 3.

Graficzny obraz przebiegu ekstrakcji zielonej herbaty z użyciem entrainera przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Szybkość ekstrakcji z entrainerem liści zielonej herbaty – skala laboratoryjna

Zestawienie ekstrakcji z entrainerem liści zielonej herbaty

Temperatura			
35°C		40°C	
Czas, h	Ilość ekstraktu narastająco, g	Czas, h	Ilość ekstraktu narastająco, g
6	0,8807	6,5	1,0459
12	1,3686	13	1,5789
18	1,6652	19,5	1,9577
24	1,8554	26	2,1907
30	2,0162	34,5	2,3851
36	2,0492	41	2,5509
42	2,1807	49	2,6913
48	2,3410	54,5	2,7498
56	2,3980	60	2,8622
62	2,4400	66,5	3,0806
68	2,5398		
74	2,6121		
80	2,6773		
86	2,7092		
93,25	2,9546		

W czasie prowadzenia ekstrakcji liści zielonej herbaty, po 20 godzinie procesu występowały trudności z odbiorem ekstraktu. Przyczynę stanowił półstały ekstrakt osadzający się w zaworze rozprężającym i w rurociągu wlotowym separatora S-I, blokujący przepływ. Zastosowanie etanolu w charakterze entrainera nie wpłynęło na przyspieszenie ekstrakcji, ale umożliwiło odbiór ekstraktu aż do końca procesu. Wyniki 24-godzinnych ekstrakcji prowadzonych w różnych temperaturach pokazały, że korzystniejszą, ze względu na szybkość procesu, okazała się temperatura wynosząca 40°C. W przypadku zielonej herbaty zastosowanie entrainera nie wpłynęło w widoczny sposób na zwiększenie szybkości ekstrakcji, ale okazało się, że entrainer działając jako rozpuszczalnik ekstraktu, ułatwił jego odbiór i umożliwił prowadzenie procesu do końca. W obydwu doświadczeniach osiągnięto zbliżone końcowe wydajności ekstrakcji wynoszące 2,95% dla temperatury 35°C i 3,08% dla 40°C.

Przy powiększaniu skali zdecydowano o wykonywaniu ekstrakcji w 40°C oraz użyciu alkoholu etylowego jako entrainera spełniającego, dodatkowo funkcję rozpuszczalnika ekstraktu.

Skala ¼ techniczna

Wykonanie ekstrakcji w skali ¼ technicznej podyktowane zostało koniecznością uzyskania większych ilości ekstraktu do dalszych badań aplikacyjnych.

Proces prowadzono pod ciśnieniem 25 MPa w temperaturach, które określono w wyniku prób laboratoryjnych. W ekstrakcjach używano entrainera, którego początkowa ilość oraz jego przepływ w czasie ekstrakcji, stanowił powiększenie skali laboratoryjnej i wynikał z proporcji wagi użytego surowca. Dalej przedstawiono wyniki powiększenia skali ekstrakcji dwóch porcji makuchów lnianych i jednej porcji liści zielonej herbaty.

a) Makuchy lniane

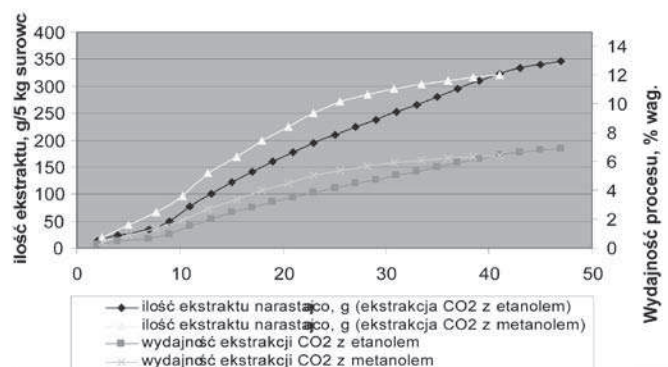
Procesowi ekstrakcji za pomocą nadkrytycznego CO₂ poddawano dwie porcje makuchów lnianych, które zostały wstępnie odolejone cy-

kloheksanem. W pierwszej porcji o wadze 5,43 kg, ilość olejów oznaczona metodą ekstrakcji toluenem w temperaturze wrzenia, wyniosła ok. 7% wag., w drugiej zaś, o wadze 5,07 kg ok. 6,5% wag. Ekstrakcję za pomocą CO₂ prowadzono w temperaturze 35°C pod ciśnieniem 25 MPa. W jednym doświadczeniu w charakterze entrainera użyto metanolu, w drugim – etanolu. W czasie ekstrakcji dozowano entrainer w sposób ciągły w ilości 100 cm³/h. Dla porównania uzyskanych danych, wyniki doświadczeń przeliczono na 5 kg wsadu surowca roślinnego, a przyrosty wagi ekstraktu odniesiono do czasu przepływu takich samych objętości CO₂ wynoszących 1180 dm³/h. Wyniki doświadczeń zestawiono poniżej w tablicy 4.

Tablica 4

Wyniki ekstrakcji makuchów (w przeliczeniu na 5 kg surowca)

Ekstrakcja CO ₂ z etanolem			Ekstrakcja CO ₂ z metanolem		
Czas, h	Ilość ekstraktu narastająco, g	Wydajność ekstrakcji narastająco, %	Czas, h	Ilość ekstraktu narastająco, g	Wydajność ekstrakcji narastająco, %
2	12,75	0,26	2,5	19,65	0,39
4	22,73	0,45	5	42,85	0,86
7	33,98	0,68	7,75	67,24	1,34
9	49,82	1,00	10,25	95,73	1,91
11	76,14	1,52	12,75	137,97	2,76
13	100,38	2,00	15,5	169,54	3,39
15	122,90	2,46	18	199,74	3,99
17	141,76	2,84	20,5	225,52	4,51
19	159,39	3,19	23	250,89	5,02
21	176,68	3,53	25,5	270,70	5,41
23	194,30	3,89	28,25	284,42	5,69
25	209,07	4,18	30,75	295,49	5,91
27	224,45	4,49	33,5	302,76	6,06
29	237,21	4,74	36	310,89	6,22
31	252,19	5,04	38,5	317,33	6,35
33	264,58	5,29	41	320,03	6,4
35	280,45	5,61			
37	295,25	5,91			
39	310,34	6,21			
41	323,68	6,47			
43	334,14	6,68			
45	341,17	6,82			
47	346,49	6,93			



Rys. 4. Przebieg ekstrakcji makuchów lnianych – skala ¼ techniczna

Graficzny obraz przebiegu ekstrakcji makuchów lnianych oraz wydajności procesu w skali ¼ technicznej pokazano na rysunku 4.

W obu przypadkach ekstrakcji nadkrytycznym ditlenkiem węgla makuchów lnianych w skali ¼ technicznej osiągnięto praktycznie całkowite wydzielenie składników rozpuszczalnych w toluenie, w temperaturze jego wrzenia. Różnice w ilości końcowej ekstraktów, a tym samym w wydajnościach procesu, wynikały ze stopnia wstępnego odolejenia porcji makuchów przed ekstrakcją.

Wydajności końcowe, wynoszące: 6,93% i 6,40%, okazały się zbliżone z oznaczeniem ilości substancji rozpuszczalnych we wrzącym toluenie, w surowcu przed ekstrakcją.

Z porównania wykresów przebiegu ekstrakcji widać, że metanol jest entrainerem dla którego szybkość ekstrakcji była większa.

b) Liście zielonej herbaty

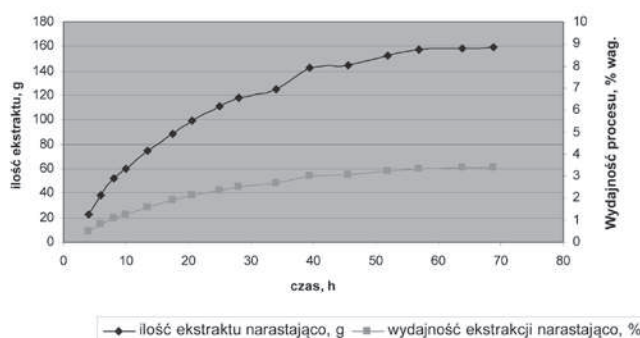
Porcję suszonych i zmielonych liści zielonej herbaty o wadze 4,7 kg poddano ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ w temperaturze 40°C pod ciśnieniem 25 MPa. Do surowca dodano wstępnie 250 cm³ etanolu. W czasie trwania procesu dozowano entrainer w ilości 100 cm³/h. Przepływ ditlenku węgla wynosił 650 dm³/h. Wyniki ilościowe procesu zawarto w tablicy 5.

Tablica 5

Ekstrakcja zielonej herbaty

Czas, h	Ilość ekstraktu narastająco, g	Wydajność ekstrakcji narastająco, %
4	22,85	0,49
6	37,96	0,81
8	52,24	1,11
10	59,92	1,27
13,5	74,54	1,59
17,5	88,63	1,89
20,5	99,81	2,12
25	111,16	2,37
28	117,61	2,50
34	125,28	2,67
39,5	142,47	3,03
45,5	144,51	3,07
52	152,09	3,24
57	157,40	3,35
63,75	158,82	3,38
68,75	159,66	3,40

Przyrost ilości ekstraktu w czasie procesu pokazany został na rysunku 5.



Rys. 5. Przebieg ekstrakcji liści zielonej herbaty – skala ¼ techniczna

W czasie ekstrakcji suszonych liści zielonej herbaty w skali ¼ technicznej odbiór ekstraktu przebiegał znacznie stabilniej niż w skali laboratoryjnej. Większe średnice rurociągów okazały się mniej podatne na blokowanie przepływu przez osadzający się ekstrakt. Końcowa wydajność procesu wynosząca 3,4% była wyższa od uzyskanej w skali laboratoryjnej o 0,3%. Różnica wynikać mogła ze strat ekstraktu proporcjonalnie większych w przypadku małej jego ilości.

Wykresy przebiegu ekstrakcji suszonych liści zielonej herbaty wykonywanych w temperaturze 40°C miały zbliżony przebieg dla obu skal procesu.

Podsumowanie

Ekstrakcja w warunkach nadkrytycznych za pomocą CO₂ stanowi użyteczną technikę izolacji składników z materiałów roślinnych. Różnorodność surowców i związane z tym różnice własności ekstrahowanych składników wymagają oddzielnego ustalania parametrów procesu dla każdego przypadku.

Prezentowane przykłady dotyczyły ekstrakcji dwóch znacznie różniących się od siebie surowców roślinnych (makuchów lnianych i liści zielonej herbaty) oraz otrzymanych z nich ekstraktów. Makuchy lniane, które są pozostałością nasion lnu po wytlaczeniu oleju, zawierają głównie oleje, białka i sterole. Uzyskiwany ekstrakt miał postać oleistej cieczy o dużej lepkości. Suszone liście zielonej herbaty zawierają flawonoidy, polisacharydy, teinę, kofeinę, oraz chlorofile. W czasie ekstrakcji ekstrakt zmieniał swoją postać od woskowatej – półstałej do stałej.

Określenie właściwej temperatury ekstrakcji oraz potwierdzenie zasadności użycia entrainera, wynikające z doświadczeń przeprowadzonych w skali laboratoryjnej, wykorzystano przy powiększaniu skali.

Wyniki ekstrakcji dla tych samych surowców były zbliżone dla obu skal procesu. Przebiegi i czasy ekstrakcji różniły się tylko nieznacznie. W ekstrakcjach z entrainerem makuchów lnianych osiągnięto całkowite wyizolowanie składników we wrzącym toluenie, a procesowi ekstrakcji sprzyjały temperatury bliskie temperaturze krytycznej CO₂ ($T_k = 31,05^\circ\text{C}$).

Przebiegi procesów oraz parametry ustalone w wyniku prób w skali laboratoryjnej okazały się pomocnym narzędziem przy powiększaniu skali i znalazły potwierdzenie w ekstrakcjach prowadzonych w skali ¼ technicznej.

Literatura

1. Askin R., Ötles S.: *Supercritical fluids*. Acta Sci. Pol. Technol. Aliment. 2005, **4** (1) 3-16.
2. Reverchon E., De Marco I.: *Supercritical fluid extraction of natural matter*. Journal of Supercritical Fluids 2006, **38**, 146-166.
3. Özkal S.G.: *Response Surface Analysis and Modeling of Flaxseed Oil Yield in Supercritical Carbon Dioxide*. Journal of the American Oil Chemists Society 2009, **86** (11), 1129-1135.
4. Nikolovski B.G., Sovilj M.N., Djokic M.Z., Vidovic S.S.: *Kinetics and modeling of the extraction of flax seed oil by supercritical carbon dioxide*. Hemijska Industrija 2008, **65** (5), 283-292.
5. Shun-shan J., Dong L., Zhi-gang H., Zhen-shan Z.Z., Xiao Dong Ch., Zhi-huai M.: *Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of flaxseed oil using response surface methodology*. International Journal of Food Engineering 2008, **4** (4).
6. Barthet V., Dawn J.K.: *An evaluation of supercritical extraction as an tool to determinate fat in canola, flax, slin and mustard*. Journal of the American Oil Chemist's Society 2002, **79** (3), 245-251.
7. Pradham R.C., Meda V., Rout P.K., Naik S., Dalai A.K.: *Supercritical CO₂ extraction of fatty oil from flaxseed and comparison with screw press expression and solvent extraction processes*. Journal of Food Engineering 2010, **98** (4), 393-397.
8. Patent CN 1141727 (A); Wang Z.: *Overcritical multiple tea-processing method and product thereof*.

Mgr inż. Zygmunt BUJNOWSKI ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, Filia w Płocku (1978). Przez wiele lat pracował w nadzorze produkcji w przemyśle farmaceutycznym w TZF Polfa, m.in. na stanowiskach kierownika oddziału produkcyjnego, zastępcy kierownika Zakładu Syntez i Biosyntez oraz zastępcy dyrektora zakładu ds. produkcji. Obecnie pracuje na stanowisku specjalisty w Instytucie Chemii Przemysłowej im. Prof. Mościckiego w Warszawie. Specjalność: chemia i technologia chemiczna.

Dr inż. Robert BRZOZOWSKI jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, Filia w Płocku (1981). Doktorat uzyskał w Instytucie Chemii Przemysłowej (2001). Obecnie pracuje w Instytucie Chemii Przemysłowej jako adiunkt. Jest autorem i współautorem 30. artykułów w prasie naukowo-technicznej, autorem lub współautorem 40. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Specjalność: chemia i technologia organiczna.

Dr inż. Stefan SZARLIK, kierownik Zakładu Technologii Organicznej Instytutu Chemii Przemysłowej, ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej (1970) (specjalizacja projektowanie technologiczne). Od 1970 r. pracuje w IChP. Specjalność zawodowa: technologiczna i powiększanie skali procesów przemysłowych. Autor wdrożeń z zakresu technologii kaprolaktamu i kwasu adypinowego w Polsce i za granicą.

Prof. dr hab. Jacek CYBULSKI jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (1968). W 1975 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych a w 1986 r. stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych. W 1999 r. otrzymał tytuł profesora nauk farmaceutycznych. Od 2004 r. jest kierownikiem Zakładu Lekkiej Syntezy Organicznej w Instytucie Chemii Przemysłowej. Jest autorem i współautorem 64. prac publikowanych w czasopiśmie krajowych i zagranicznych, współautorem 81. referatów i komunikatów oraz 31. posterów na zjazdach krajowych i zagranicznych, współautorem podręczników „Preparatyka i elementy syntezy organicznej” oraz „Metody i techniki pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej”, współautorem trzech opracowań monograficznych oraz współautorem 37. patentów i 23. zgłoszeń patentowych.

Dr inż. Magdalena JEZERSKA-ZIĘBA jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (2001). Doktorat w Instytucie Chemii Przemysłowej (2009). Od 2001 r. pracuje w Instytucie Chemii Przemysłowej, obecnie na stanowisku adiunkta. Jest autorką i współautorką 8. artykułów w prasie naukowo-technicznej, autorką lub współautorką 36. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Specjalność – synteza organiczna.

Mgr inż. Barbara KĄKOL ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej (1975). Od 1987 r. pracuje w Instytucie Chemii Przemysłowej, obecnie na stanowisku st. specjalisty badawczo-technicznego. Jest autorką i współautorką 17 artykułów w prasie naukowo-technicznej, autorką lub współautorką 74 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Specjalność – synteza organiczna.

Mgr Zbigniew DĄBROWSKI ukończył Wydział Matematyczno-Przyrodniczy Filii Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku (1996). Od 1998 r. pracuje w Instytucie Chemii Przemysłowej, obecnie na stanowisku asystenta. Jest autorem i współautorem 10 artykułów w prasie naukowo-technicznej, autorem lub współautorem 23 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Specjalność – synteza organiczna.

Tech. Andrzej GOŚ ukończył Technikum Chemiczne w Piastowie o specjalności technologia procesów chemicznych (1977) i od 1978 r. pracuje w Instytucie Chemii Przemysłowej. Obecnie na stanowisku st. technika. Jest współautorem 9. patentów.